# Histochemische Untersuchung über das Xylophilin und das Coniferin.

Von Dr. Franz v. Höhnel.

## I. Über das Xylophilin.

Als ich behufs einer anderen Reaction<sup>1</sup> einen Querschnitt durch einen dünnen Zweig von Salix purpurea mit Phenol und Salzsäure versetzte, und den Schnitt nach einer halben Stunde betrachtete, zeigte sich, abgesehen von jener Reaction, der Bast und ein Theil des Holzes schön und intensiv violett gefärbt. In Folge näherer Untersuchung erfuhr ich bald, dass auch Salzsäure allein die Färbung bewirkte, und ich erinnerte mich hiebei der bekannten Thatsache, dass gewisse Membranen aus dem Querschnitte von Fichtennadeln mit Salzsäure dieselbe Färbung zeigen, und ferner einer von mir selbst gemachten Beobachtung, wonach sich die Zellen der Schichten III und IV aus der Samenschale der Cucurbitaceae Trichosantes anguina mit Salzsäure ebenfalls violett färben.

Hicher gehören auch zum Theile die Färbungen, die Mulder, Harting, Mohl, Wiesner, Th. Hartig, Wigand, Böhm, R. Müller und Kubel mit Salz- und Schwefelsäure an verschiedenen Membranen erhalten haben. Um den Zusammenhang nicht zu stören, und namentlich um die Erklärungen zu den verschiedenartigen Angaben und Beobachtungen, mit oft weitgehenden Folgerungen, geben zu können, erspare ich mir die Besprechung der Literatur auf den Schluss der Arbeit.

Durch jene Beobachtungen aufmerksam gemacht, habe ich gegen 300 verschiedene Pflanzen, aus den verschiedensten Familien und Gruppen untersucht und gefunden, dass die in Rede

<sup>1</sup> Siehe die Abhandlung über das Coniferin.

stehende Färbung von einem und demselben bestimmten Stoffe herrührt, den ich, um es gleich zu sagen, Xylophilin genannt habe, welcher Name alsbald gerechtfertigt werden soll. Ich habe hiebei gefunden, dass dieser Stoff eine ungemein grosse Verbreitung hat, dass er mit einem Worte zu den häufigsten Körpern gehört, die wir fertig gebildet in der Pflanze finden.

zu den angenommenen Abtheilungen des Pflanzensystems, oder Umständen des Vorkommens zu suchen, und da dieses nur durch Untersuchung und directen Vergleich einer grossen Anzahl von Einzelfällen geschehen kann, so habe ich die untersuchten Fälle in eine Tabelle zusammengestellt, an welche ich meine Bemerkungen 1. Bei einem Stoffe von grosser Verbreitung ist es selbstverständlich, nach Beziehungen zu andern Stoffen, anknüpfen werde.

1	11		
Das Xylophilin fehlt	Polypodium pustulatum Pteris japonica	Selaginetla Kraussiana Lycopodiam Selayo	
Das Xylophilin kommt wahrscheinlich vor			
Xylophilin leicht nach- weisbar, aber in geringerer Quantität vorhanden	Asptenium marinum " furcutum " pubescens	Struthiopteris germanica Pteris aquilina Gingko biloba	
Sehr reich an Xylophilin	Polybotrya Meyeriana Asplenium marinum " furcatum " pubesceus	Marsilea quadrifolia Pitularia globulifera Pinus Strobus	
Familie oder Classe	Filices	Lycopodiaceen  Hydropterides Pilularia globn Coniferen, 4 Familien	

Histochemische Untersuchung etc.	665
Dactytis glomerata Arando Donas u. 3 w. Art. Carex acuta Butomus umbellatus Jancas communis Lazula albida Authericum Liliago Hemerocallis flava Altium sp.	Gladiolas communis Alans iucana
	Polygonatam gyganteum
Ephedra sp. Acorus Calauns Arum italicum Sparganium ramosum Chamaedorea Schiedeana	Ruscus aculeatus Smilax Pseudosarsaparilla
" rivestris " Picea Larix enrapuea Cedrus Libani Taxodium distichum Thaja occidentalis Jumperus communis Taxus baccata	Betula alba
Gnetucen Gramineen Cyperacen Butomacene Arvideue Typhaceae Palmae Juncaceae	Sadaceae Frideae Betulaceae

Das Xylophilin fchlt			Cettis occidentalis		Maclura anvantiaca				Urtica diwica							Daphne Mezereum	Aristolochia Clem. u. Sypho	Plant, media u. Cynops	Globularia vulgaris		Vateriana officinalis Centranthus angustifalias
Das Xylophilin kommt wahrscheinlich vor	Carpinus Betulus											Beta marittima									Knautia wrensis
Xylophilin leicht nach- weisbar, aber in geringerer Quantität vorhanden	Castanea vesca	Corylus Avellana	Umns effusa		Fiens Carica	Bronssonetia papyrifera	Platanus orientalis	Liquidambar styracifina	Bochmeria nivea	Populus alba	Salix purpureau. 3 w. Art.		Rumex latifolius	Rherom undulatum	Polygonum Sieboldii	Laurus nobilis			Plumbago europara		
Schr reich an Xylophilin																					
Familie oder Classe	Cupuliferen		Ulmaceae und Celti-	dene	Moreeu n. Plataneae			Balsamiflua	Urticaceae	Salicineae		Chenopodeae	Polygoneae		-	Laurineae und	Aristolochieen	Plantagineen	Plumbagineae und	Globularicae	Valerianeen und Dipsacren

Solidago Virga aurea  Tragopogou prateusis  10 w. krautige Arten	Galinm Mollugo Asperula odoratu Weiyelia rosea Sambucus nigru	Fraxinus excelsior Syringu vulgaris Jasminum nudifar. Fontanesia phylliroides Asclepias curassarica	Laminm album Tenerium Chanaedrys Salvia pratensis Salvia offic. u. 3 W. Art. Lippia citriodora Vitex Agnus castus Symphytum officiale	Datura arboren Solanum jusminnides Nerembergia gracitis Cretrum foetidiss. Lycium barb. u. noch 1 Art. Antirrkinum majus Veronica 2 Arten
Lappa communis	Vibornum Tiaus  Opudus	5.	Leonurus Cardiaca	
Compositae	Rubiaceae Caprifoliuceae	Oleaceae und Jusmineae Apocyneen und Asclepiadeen	Labiatue Verbenaceae Borragineae Conrolvulaceae	Solanaceae Solanaceae Scrophularineen

Das Xylophilin fehlt	Acauthus tongifolius Paulovenia imperiatis Bignonia radiçans Catalpa syringaefolia Astrantia cancasica Chaeroph, amr. y, noch LArt Aratia hatepensis Ancuba japonica Sedum album u, noch 1 Art Henchera americana Hydranyea nivea Paeonia arborca 11, 43, Art. Menisperm, canad.
Das Xylophilin kommt wahrscheinlich vor	Heracleum sibiricum Acgopoulium Podagravia Hedera Helix Viscum album Magnolia ovata
Xylophilin leicht nach- weisbar, aber in geringerer Quantität vorhanden	Lysimachia rerticillata Andromeda acuminata Heracleum Spondylium Cornus mas
Sehr reich an Xylophilin	Kalmia tarifotia Ledum tarifotian Vaccinium macrocarp. " Myrtillus " sanguineum
Familie oder Classe	Acanthaceae Bignoniaceae Brieaceae Ericaceae Corneae Corneae Crassulaceae Saaifrageae und Escattonicen Ribesiaceae

Berberis rudgaris Mulonia 2 Arten	Glaucium tuteum und Chelidonium majus	Cheiranthas Cheiri Crambe marittima u. a. 2 A.			Dalisca cannabina	Cereus alutus	Mesembryanthemma urens	5 Arten		Hibiseus syriaeus				Tamarix gallica	Citrus Aurantium			
	Dichtva spectabilis								hirtua orașdiensis					Myricaria germanica				
Bpimedian pinadam		Sisymbrium strictiss. Isatis tinctoria	Helianthemnm pilosum " mutabile	Viola lancifolia " elatior						Callirhoë digitata		Hypericum culycinum				Acer platanoides	Koetreuteria paniculata	Coriaria myrtifolia
				Bixa Orellana							Tilia grandifolia		Camellia japonica					Aeseulus Hippocastan.
Berberideae	Papareraceac	Craciferae	Cistineen	Violarieen und Bixaceae	Datisceen	Carteen	Mesembryanthemeen	Caryophyllaceae	Phytolaceaceae	Malvaceae	Tiliaceae	Hypericineen	Ternströmiaceae	Tamariscineen	Aurantiacene	Acerincen	Malpighiacecn	- Hippocustaneen

Das Xylophilin fehlt	Polygala oppositifolia Eronymus latifolius	Staphylea pinnata Hex Aquifolism		Rhamnus carthartica Pittosporum Tobira		Blus Cotions	" typkina Ruta graveolens	Agathosma acuminata Erodium cientarium Delegaria	reactyonam zonac Livam usitatiss. Pentzia gracilis
Das Xylophilin kommt wahrscheinlich vor						tilnuthue olandulosa	Treatments of teather account	Geranian macrorlyz.	
Xylophilin leicht nach- weisbar, aber in geringerer Quantität vorhanden	Есонупия сигорасия		Vitis viuifera Ampelopsis hederacea		Euphorbia splendens " amnadaloides	Jugtans regia Pistucia Lentiscus			Philadelphas coronarias Fachsia hybr, Epidobiam cagastifol,
Sehr reich an Xylophilin	Evenymus japouica " finbriatus								
Familie oder Classe	Polygaleen Celastrineen	Staphyleaceae Ilicineen	Ampelideen	Rhanneen Pittosporeen	Euphorbiaceen	Juglandeen Terebinthaceae	Diosm. u. Rutaceae	Geraniaceae	Lineen Philadelpheen Ocnothereen

### Histochemische Untersuchung etc.

	Histocher	mische Uni	ersuchung e	etc.	011
Punica Granatum		Spiraca Umaria Rubus odoratus Kerria japonica Rosa conina		Robinia Pseudoacacia Cytisus Laburuum Caragana arboreseens Amorpha fruticosa u. 6 a.A. Gleditschia piacanllos	Gymnocladus eanudens. Virgilia lutea
		Poterium Sanguisorba		Sophora japonica	
Lythrum Salicaria Engenia australis Myrtus communis	Centragena granal ota Pyrus Malus Crataegus pyracantha	Rubus Idaeus Catycanthus taevigatus Spiraea prunifolia		Indigofera Dosua Coronilla montana Dorgeninm suffruticosum Glycine chinensis	
Leptosperm. scopar. Callistemon sp. Melatenca styphelioid. " spec.	Cotoneaster microphylla Pyrus Malus Pyrus japonica Crataegus py, Sorbus Aria Crataegus Oxyacantha		Persion vulgaris Prams arium " Mahateb " armeniaeu	Cerratomia Siliqua	
Lythravieen Myrtaceae und Granateen	neastomaceae Pomaceae	Rosavear	Amygdaleae	Papilimaeeae Caesalpinieen	

Um die Zahlen- und Percentverhältnisse, welche sich aus dieser Tabelle ergeben, klar hervortreten zu lassen, habe ich eine weitere übersichtliche Zusammenstellung gemacht, die ich in der folgenden Tabelle wiedergebe, wobei ich bemerke, dass in derselben auch jene 36 Arten (darunter 32 krantige) mit aufgenommen sind, welche ich in der obigen Tabelle nicht namentlich angeführt habe. Es sind dies sämmtlich Arten, welche kein Xylophilin führen, und sie wurden nicht namentlich angeführt, da sie sich nicht unterbringen liessen, ohne überflüssigerweise Raum wegzunehmen. Die in der folgenden Tabelle mit I—V bezeichneten Spalten entsprechen den fünf Spalten der obigen Tabelle; die eingeklammerten Zahlen stellen die Summe der drei darüber befindlichen Zahlen dar, d. h. die Summe der xylophilinführenden Pflanzen der betreffenden Gruppen.

	a	ь	П	Ш	IV	V	Verhältniss der Xführ. zu d. Xlosen Pflanzen	Dieses ent- spricht einem Percentsatze von
Gefässcryptogamen	3	1	3	(8)	0	4	8:4	67%
Gymnospermen	4	0	9	(10)	0	0	10:0	100%
Monocotyledonen	9	5	0	(8)	1	13	8:13	38%
Apetale )	14	2	1	(21.	3	6	21:6	78%
Gamopetale	22	11	4	(24)	12	48	24:48	34%
Dialypetale	55	17	21	(72)	<u> </u>	67	72:67	52%
Summe	107	36	38	76   143	29	138	143:138	51% 1

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vier einzelne Veränderungen in der grossen Tabelle, welche nach Vollendung der Arbeit angebracht wurden, und auf die Zahlenverhältnisse keinen merklichen Einfluss ausüben, wurden hier nicht mehr berücksichtigt.

Die Spalte Ia enthält jene Zahlen, welche die Anzahl der untersuchten Familien oder Gruppen anzeigen; die Zahlen aus der Spalte Ib bezeichnen die Anzahl jener Familien, welche, soweit meine Untersuchungen reichen, kein Xylophilin enthalten.

Im Ganzen wurden 281 Arten aus 107 natürlichen Gruppen aller Hauptabtheilungen der Gefässpflanzen untersucht; nur 36 Gruppen enthielten kein Xylophilin, d. i.  $34^{0}/_{0}$ , alle übrigen zeigten den Stoff in geringerer oder reichlicher Quantität; von jenen 36 Gruppen, wo kein Xylophilin vorgefunden wurde, wurden indess meist nur 1-2 Repräsentanten untersucht, was selbstverständlich nicht ausreicht, um zu entscheiden, ob in einer bestimmten Gruppe der Stoff überhaupt fehlt, da fast in jeder der anderen Familien xylophilinführende und freie Pflanzen neben einander vorkommen; es ist daher sicher, dass das Xylophilin, was die Anzahl der Familien betrifft, eine noch viel grössere Verbreitung besitzen muss.

Von den 281 untersuchten Arten enthielten, wenn man die zweifelhaften mitrechnet, 143 Xylophilin, d. h. 51%; aus dieser enormen Verbreitung glaube ich den Schluss ziehen zu können, dass das Xylophilin wahrscheinlich eine noch viel grössere Verbreitung hat; denn, wenn in so vielen Arten, aus so vielen verschiedenen Familien derselbe Stoff die Bedingungen zu seiner Entstehung findet, so ist es bei der so gleichmässigen Organisation der höheren Pflanzen und bei der Gleichartigkeit so vieler Stoffe bei denselben zwar allerdings denkbar, aber nicht sehr wahrscheinlich, dass diese Bedingungen nicht auch bei den andern stattfinden könnten, wenigstens zeitweilig oder an bestimmten Theilen derselben. Ich habe bei meinen Untersuchungen immer nur Querschnitte von verholzten Theilen der betreffenden Pflanzen untersucht, wenn dieselben solche besassen; waren sie ganz krautig, so wurde das diekste und kräftigste Stengelstück dazu genommen; nur einzelne Arten habe ich bezüglich des Sitzes des Stoffes und seiner Verbreitung in den verschiedenen Theilen derselben genauer untersucht. Es ist daher meine Untersuchung in dieser Beziehung zu unvollständig, als dass die Angabe "Xylophilin fehlt" vollkommene Sicherheit für die ganze betreffende Pflanze gewähren könnte; sie ist nur insofern sicher, als es sich um mehr oder minder stark verholzte Stengeltheile handelt. Es werden daher viele als xylophilinfrei bezeichnete Pflanzen den Stoff in der That führen; ich konnte mich aber selbstverständlich auf eine ganz genaue Untersuchung so vieler Pflanzen in allen ihren Theilen nicht einlassen.

Untersucht man die Vertheilung des Xylophilins auf die einzelnen Hauptabtheilungen der Gefässpflanzen, so zeigt sich zunächst, dass alle untersnehten Gymnospermen Xylophilin enthalten. Ich habe verschiedene Arten aus 5 Familien derselben untersucht, und fand überall sehr reichliche Mengen von Xylophilin; nur Gingko unter den Taxineen zeigte nur geringe Quantitäten davon. Bei allen übrigen Gruppen fand ich das Xylophilin immer nur bei einem Theile der untersuchten Arten, und zwar bei den Dialypetalen und apetalen Dicotyledonen, ferner den Gefässcryptogamen, im Durchschnitte bei etwa 2/2 der untersuchten Pflanzen, nämlich bei 52, 78 respective 67%; bei den Monocotyledonen und den gamopetalen Dicotyledonen hingegen nur bei etwa <sup>1</sup>/<sub>3</sub> der untersuchten Pflanzen (38 respective 34<sup>0</sup>/<sub>0</sub>); der geringe Xylophilingehalt ist namentlich bei den Gamopetalen auffällig, wo nur sehr wenige Familien entschieden xylophilinführend sind.

Viel wichtiger als die sich in Beziehung auf die natürlichen grossen Gruppen ergebenden Vertheilungseigenthümlichkeiten des Xylophilins, für welche der Natur der Sache nach keine weiteren Beziehungen und Gründe angeführt werden können, scheint mir der Umstand zu sein, dass das Xylophilin bei krautigen Pflanzen viel seltener ist und nie in so reichlichen Quantitäten vorkommt, wie bei den holzigen. Von den 281 Pflanzen waren 107 krautige, meist ausdauernde Gewächse, von welchen nur 37, etwa 340/o, Xylophilin, meist in sehr geringer Quantität enthielten, während von den 174 holzigen Gewächsen, 106, also etwa 61%, und meist sehr viel von diesem Stoffe enthielten. Dazu kommt noch, dass die meisten der bezüglich des Xylophilinvorkommens als zweifelhaft bezeichneten Pflanzen (Spalte IV) krautige sind, so dass nur bei 22% dieser bestimmt Xylophilin nachgewiesen werden konnte. Nur zwei der krautigen Pflanzen enthielten so viel davon, dass sie in die Spalte: "sehr reich an Xylophilina gestellt werden konnten (Pilularia globulifera und Marsilea quadrifolia). Ich bemerke hiebei, dass in allen

untersuchten Querschnitten krautiger Pflanzentheile auch stark verholzte Zellwände vorkommen, so dass jene Eigenthümlichkeit derselben nicht auf Rechnung des Mangels von Holzstoff gesetzt werden kann, der, wie sich zeigen wird, zur Reaction nothwendig ist.

Aus der ersten Tabelle ergibt sich auch, dass es eigentlich nur wenige Familien sind, in welchen das Xylophilin in grossen Quantitäten vorkommt, oder bei der Mehrzahl ihrer untersuchten Arten.

Ich habe bereits erwähnt, dass alle Coniferen Xylophilin enthalten; dasselbe ist der Fall bei den Hydropteriden, ferner bei den Aroideen, Cupuliferen, Moreen, Salicineen, Polygoneen, Ericaceen, Ribesiaceen, Violarieen, Acerineen, Hippocastaneen, Ampelideen, Euphorbiaceen, Oenothereen, Myrtaceen, Melastomaceen, Pomaceen und Amygdaleen. Dazu kommen noch einige Familien, von welchen ich nur eine Art untersucht habe, wo diese eine aber so reich an Xylophilin ist, dass es mir wahrscheinlich ist, dass auch wenigstens die verwandten Arten und Gattungen Xylophilin enthalten; hieher gehören die Palmen, Ulmaceen, Balsamiffnen, Plataneen, Tiliaceen, Hypericineen, Ternstroëmiaceen und Juglandeen. Unter diesen speciell angeführten Familien fallen wieder am meisten die mit gesperrter Schrift gedruckten auf, und vor allen andern sind es die Amygdaleen, welche durch einen enormen Reichthum an diesem Stoffe ausgezeichnet sind. Wenn sich indess auch bei einer genauer, das heisst in vielen Repräsentanten untersuchten Familie, überall ein Xylophilingehalt zeigte, so darf daraus durchaus nicht mit völliger Sicherheit geschlossen werden, dass dieser Stoff bei der betreffenden Familie auch nur sehr verbreitet ist; in allen Fällen kann es sich hier nur um Wahrscheinlichkeit handeln, und nur in diesem Sinne sind die gemachten allgemeinen Angaben zu betrachten.

Ich habe in der That einige Fälle gefunden, wo sich ganz nahe verwandte Arten in Bezug auf den Xylophilingehalt gänzlich verschieden verhalten, so z. B. Evonymus; die beiden Arten fimbriatus und japonicus enthalten dessen sehr viel, während unsere einheimischen Arten diesen Stoff entweder nur in sehr geringen Quantitäten (curopacus im Korke) oder gar nicht (latifolius) enthalten. Ebenso verhält sich Spiraea. Diese extremen Fälle können indess nur als Ausnahmen betrachtet werden, denn es ist gewiss kein Zufall, wenn z. B. alle Salix-, Populus-, Prunus-Arten etc. den Stoff gleich reichlich enthalten, und wenn derselbe in Gruppen von nahe verwandten Familien vorkommt; so besitzen z. B. die Melastomaceen, Myrtaceen, Lythrarieen, Amygdaleen und Pomaceen Xylophilin in grosser Menge.

2. Wie bereits eingangs erwähnt, gibt sich das Xylophilin mit Säuren durch eine violette Färbung von verholzten Zellwänden zu erkennen. Dieser Umstand hat alle Forscher, welche die Reaction zufällig zu sehen bekamen und darüber nachdachten, zu der Meinung veranlasst, dass es sich hier um einen in der Zellwand eingelagerten Stoff handelt. Dieses ist jedoch nicht der Fall: Das Xvlophilin kommt sowohl in lebenden als todten Zellen, immer im Inhalte vor; die violette Färbung tritt immer nur an verholzten Zellwänden auf; Salzsäure allein genügt im Allgemeinen zur intensiven Violettfärbung des Stoffes nicht; ist eine verholzte Zellwand in der Nähe, so zieht diese den durch die Salzsäure unter dem Mikroskope nicht merklich gefärbten Stoff mit grosser Kraft an sich und speichert ihn mit intensiv- und rein-violetter Färbung in sich auf. Die Begründung dieser Sätze soll der Gegenstand des nun zunächst Folgenden sein.

Wenn man einen Querschnitt durch einen dünnen 1—4-jährigen Zweig von Abies pectinatu, welcher die Rinde und einen Theil des Holzes umfasst, mit concentrirer Salzsäure befeuchtet, so nimmt zunächst sofort das ganze Holz, welches das einzige verholzte Gewebe des Schnittes darstellt, eine mehr minder sehöne Gelbfärbung an. Aber schon nach 1—2<sup>m</sup> tritt Violettfärbung ein, und zwar färben sich zuerst die jüngsten Holzzellen violett und schreitet die Färbung von aussen nach innen langsam fort; in Folge dessen ist nach ½—1 Stunde eine mehr minder breite peripherische Zone des Holzquerschnittes violett gefärbt; in ihren äusseren Partien sehr intensiv, weiter nach innen allmälig blässer werdend und in das ungefärbte Holz übergehend. Die ganze Rinde, welche hier keinen Hartbast enthält, bleibt farblos, wofern nicht etwa Blattspuren vorhanden sind, welche dann die zuerst

sich färbenden Theile des Querschnittes darstellen; auch ist keine Spur einer violetten Flüssigkeit zu sehen. Diese violette Färbung des Holzes geht von einem sich mit Salzsäure färbenden Stoff aus, der in der Rinde enthalten ist, der aber für sich durch Salzsäure allein keine unter dem Mikroskope sichtbare Färbung erhält; denn trennt man den Schnitt in die beiden Theile, Rinde und Holz und behandelt jeden dieser Theile mit Salzsäure, so tritt keine Spur einer Violettfärbung ein, weder im Holze noch in der Rinde, wofern an jenem nicht geringe Theile der Rinde hängen blieben, oder in dieser sich nicht Blattspuren finden.

Benetzt man einen vollständigen Querschnitt durch einen dünnen, verholzten Zweig von Taxodium distichum oder Juniperus, Thuja etc. mit Salzsäure, so zeigt sieh, abgesehen von der sofort eintretenden Gelbfärbung, bald nicht nur das ganze Mark, die Markkrone, das jüngste und älteste Holz violett gefärbt, sondern auch alle Bastfasern der Rinde; löst man die Rinde für sich ab, so zeigen ihre Bastfasern mit Salzsäure dieselbe violette Färbung wie früher; das isolirte Holz zeigt wohl in ihren ältesten, nicht aber den jüngsten Partien violette Färbung; ein kleines peripherisches Stück des Querselmittes des Holzkörpers färbt sich überhaupt nicht, während sieh Mark- und Markkrone getrennt mit Salzsäure violett färben. Da das Mark verholzt ist, wie man sich durch Anilinsalze überzeugen kann, so zeigt sich auch hier, dass nur verholzte Membranen die violette Färbung aufweisen, und dass der ganze äussere Theil des Holz-Querschnittes von der Rinde aus gefärbt wird, während das Protoxylem und das ältere Holz vom Marke aus gefärbt wurden, das in diesem Falle den Stoff ebenfalls enthält.

Selbst bei dickem Schnitte ist von einer durch die Salzsäure erzeugten, violett gefärbten Flüssigkeit nichts zu sehen. Eine durch Präparation isolirte Bastfaser aus Juniperus zeigte mit Salzsäure keine Spur einer violetten Färbung. Hingen an ihr aber nur wenige Rindenparenchymzellen, so fürbte sie sich sofort schön rothviolett. Bastfasern färben sich daher selbstverständlich in einem herausgesehnittenen Stücke aus der lebenden Mitte der Rinde mit Salzsäure sehr intensiv violett. Es kommt daher hier das Xylophilin in den lebenden Rindenzellen vor; da sich aber das todte Mark mit Salzsäure violett färbte, so kann der fragliche

Stoff auch in todten Zellen vorkommen. In der Rinde der Coniferen findet sich daher das Xylophilin in lebenden Parenchymzellen, im Marke in todten, verholzten. Ganz ähnlich, wie die genannten Coniferen, mit geringen Modificationen, verhalten sich fast alle in der Namen-Tabelle als "sehr reich an Xylophilin" bezeichneten Pflanzen.

Von einem Querschnitte durch das obere Ende eines heurigen, jungen Triebes von Prunus avium, an einer Stelle, wo nur die Gefässe des Protoxylems verholzt sind, färben sich nur diese, und zwar sehr intensiv violett. Der Querschnitt durch einen dünnen mehrjährigen Zweig desselben Baumes zeigte nach kurzer Zeit alle verholzten Wände violett gefärbt; zuerst färben sich sehr intensiv die ältesten Gefässe und der Bast, dann die Markstrahlen, das jüngste und älteste Holz, die Markkrone und die meisten der übrigen Gefässe, sowie das diese umgebende Holzparenchym, und endlich zuletzt die noch nicht von aussen oder innen her gefärbten Holzzellen schwach, sowie ein Theil des Markes.1 Isolirt man hier Mark, Markkrone, ältestes, mittleres und jüngstes Holz und Rinde, und behandelt jeden dieser Theile für sich mit Salzsäure, so tritt in jedem derselben, doch nicht gleichzeitig und mit gleicher Intensität violette Färbung auf; es ist daher hier auch im Holze Xylophilin vorhanden. Es findet sich in den Inhalten der zahlreichen Holzparenchym- und Markstrahlzellen, denn betrachtet man einen mit Salzsäure befeuchteten Querschnitt während des Vorganges seiner Violettfärbung genau, so sieht man, dass die Färbung des Holzes von den Markstrahlen und Parenchymzellen ausgeht, den einzigen Zellen, welche erkennbaren Inhalt führen; es erscheint daher das Holz nicht gleichmässig gefärbt, sondern gefleckt; am intensivsten gefärbt sind die Parenchymzellen, sowohl die die Gefässe umgebenden, als auch die der Markstrahlen. Da von ihnen die Färbung ansgeht, so kommen ihre verholzten Wandungen mit dem Salzsäure-Producte des Xylophilins zuerst in Berührung. Da, wie es schon aus dem bisher Gesagten erhellt, ich aber noch des Weiteren beweisen werde, der Grad der Violettfürbung einer Wandung von dem der Verholzung abhäugt, und

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> In der Art des Auftretens der Färbung kommen indess auch Abweichungen vor.

die Gefässe fast immer bezüglich der Verholzungsstärke Centra bilden, auch die Markstrahlen oft sehr stark verholzt sind, so könnte man die Stärke der Verholzung als Ursache der stärkeren Färbung genannter Elemente hinstellen. Dies ist jedoch nicht so; denn an dünnen Schnitten, wo aus zahlreichen Holzparenchymund Markstrahlenzellen die Inhalte herausgefallen sind, während sie sich in andern noch finden, sieht man, dass nur von diesen die violette Färbung ausgeht, während sich die leeren wie Holzfasern verhalten. Dies ist ein Beweis dafür, dass die Inhalte es sind, welche das Xylophilin führen.

Ganz ähnlich wie der Kirschbaum verhalten sich noch manche andere Amygdaleen, Pomaceen, Coniferen, Hypericineen etc.; sicher beobachtet habe ich das Xylophilin-Vorkommen im Holze bei Cotoneaster microphylla, verschiedenen Pyrus- und Prunus-Arten, Cydonia japonica, Hypericum calycinum, und Cedrus Libani (Markstrahlen); es ist sicher, dass diess noch sonst vielfach vorkommt; ich habe diesen speciellen Punkt wenig beachtet.

3. Nachdem ich bis jetzt an drei auffälligen Beispielen gezeigt habe, dass wir es im Xylophilin mit einem Inhaltsstoffe zu thun haben, der erst nach der Salzsäure-Behandlung in die Wandung übertritt und in der Salzsäure-Lösung unter dem Mikroskope farblos erscheint, will ich nun im Folgenden zeigen, dass sich das Xylophilin schon an und für sich — ohne Gegenwart von Holzstoff — violett färbt. Dies ergibt sich aus jenen Fällen, wo es mir möglich war, den künstlich getrockneten und zusammengeballten Inhalten von Zellen, welche sich im feuchten Zustande als Centra der Violettfärbung erwiesen, durch Salzsäure diese Färbung zu ertheilen, die unter andern Umständen nur die Wandungen annehmen.

Macht man durch einen dünnen frischen Zweig von Cedrus Libani einen Querschnitt und behandelt ihn mit Salzsäure, so färben sich der Bast, ein grosser Theil des Holzes und ein Theil des Markes schön violett; man bemerkt, dass die Färbung im Holze nicht nur von aussen nach innen erfolgt, sondern auch von den Markstrahlen ausgeht, welche reichlichen Inhalt führen. Nimmt man aber einen durch einige Monate aufbewahrten ganz trockenen, dünnen Zweig und untersucht einen Querschnitt davon

mit Salzsäure, so sieht man, dass die Färbung der verholzten Theile sehr schwach ist, und langsam von Statten geht. Nach 10-15<sup>m</sup> beginnen sich erst die Wände des Hartbastes schwach zu färben, dann die Markstrahlen und endlich sehr schwach das äussere Holz; hingegen sind aber die Inhalte der Markstrahlenund zahlreicher in Querreihen stehender Parenchymzellen der inneren Rinde, welche ganz zusammengeschrumpft sind, schön und intensiv violett gefärbt, mit derselben Nuance wie die Wände; man erkennt nun leicht, wie die sehwache Färbung der Wände von den Inhalten ausgeht. Markstrahlenzellen, welche reichlich damit versehen sind, zeigen auch intensiv gefärbte Wandungen und bilden überhaupt das Centrum eines grösseren violetten Fleckes; andere, deren Inhalte herausgefallen sind, zeigen sich gar nicht gefärbt; wieder andere zeigen nur ein kleines Bruchstück ihres Inhaltes an einem Punkte der Wand hängend, von welchem in der That auch die violette Färbung ausgeht, während der übrige Theil der Zellen farblos bleibt u. s. w. Ebenso deutlich zeigt sich die Abhängigkeit der violetten Färbung des äussersten Holzes und der Sclerenchymzellen der Rinde von der Entfernung der mit violettem Inhalte versehenen lebenden Parenchymzellen. Lässt man einen solchen Schnitt einige Stunden in Alkohol liegen, oder kocht man ihn darin, so bleiben die Inhalte in ihrer Form erhalten, färben sich aber ebensowenig wie die Wände violett, da das Xylophilin in Alkohol löslich ist. In jenen trockenen Inhalten muss das Xylophilin in ziemlich concentrirtem Zustande vorhanden sein, weil sie sich mit Salzsäure färben. Nun wird es aber auch klar, wie die Färbung der Wände zu Stande kommt. Der frische Schnitt gibt mit Salzsäure behandelt, sein Xylophilin aus den Inhalten an diese ab, welche sich in dieser Verdünnung gar nicht färbt (unter dem Mikroskope). Die so entstehende Xylophilin-Salzsäure-Lösung zeigt aber im Schnitte selbst nicht überall die gleiche Concentration; über den Xylophilin führenden Zellen ist sie am concentrirtesten, und von da nimmt die Concentration mit der Entfernung ab. Auch ist es sicher, dass die Herauslösung des Xylophilins durch die Salzsäure nur ganz allmälig geschieht. Die holzstoffhaltigen Wände der im Selmitte liegenden Zellen nehmen nun den violetten Stoff allmälig, nach Massgabe der Concentration der Lösung, in welcher sie sieh

befinden und der Stärke der Zufuhr des Xylophilins, in sieh auf, und werden daher in derselben Zeit um so intensiver gefärbt, je näher sie sieh den xylophilinführenden Zellen befinden; abgesehen davon, dass die stärker verholzten sieh unter sonst gleichen Umständen auch stärker färben. Ganz dasselbe, was ich hier bei Cedrus gesagt habe, kann man begreiflicher Weise überall sehen, wo Xylophilin in grösseren Quantitäten vorhanden ist; ich sah es namentlich bei einigen Coniferen (Pinus-Arten).

4. Das Xylophilin tritt aber auch beim Absterben der Zellen nie in die intacte Wand der Zelle selbst ein, selbst bei solchen Pflanzen nicht, welche es in grösserer Quantität enthalten. Dieses habe ich bei abgestorbenen Zellen der Markkrone von Juniperus communis studirt.

Ein dünner Durchschnitt durch das Mark eines zweijährigen Zweiges zeigt in zahlreichen Zellen der Markkrone braune, rundliche, abgestorbene Massen; aus andern sind sie herausgefallen. Ist der Schnitt genügend dünn, so werden auch diese Massen durchschnitten, genügend hell und durchsichtig, um eine Violettfärbung erkennen zu lassen. Behandelt man einen so beschaffenen Schnitt mit Salzsäure, so sieht man, wie sich zunächst diese Inhalte violett färben und dann erst die entsprechenden Wandungen, während die leeren Zellen keine Färbung aufweisen und daher auch keine Färbungscentra bilden, wie jene. Verfolgt man den ganzen Färbungsprocess etwas näher, so sieht man, wie sich zunächst der braune Inhalt färbt und diese Färbung immer dunkler wird; bevor indess noch das Maximum der Intensität eingetreten ist, beginnt sich sehon die Zellenwand zu färben; nun wird der Inhalt wieder blässer, während die Zellenwand immer dunkler wird, bis schliesslich jener seine Färbung fast gänzlich verloren hat; es ist (folgt aus dieser Beobachtung) der violette Stoff in Salzsäure löslich und wird nach und nach aus dem Inhalte herausgezogen, in dem Maasse als dies geschieht aber auch von der zunächst liegenden Zellenwand aufgespeichert. Durch mehrstündiges Liegen in Alkohol verlieren Inhalt und Wandung die Fähigkeit, sich mit Salzsäure violett zu färben.

Aus allem Diesem, sowie aus dem bei Cedrus Gesagten geht hervor, dass sich das Xylophilin immer nur im Inhalte, selbst in todten Zellen nur

in diesem findet, nie in der Wand,¹ welche, um die Färbung überhaupt zeigen zu können, verholztsein muss, und dass ferner zur Violettfärbung überhaupt Holzstoff nicht nothwendig ist; dieser wirkt als Aufspeicher des violetten Körpers, was, wie so manches Andere durch die gemachten Auseinandersetzungen genügend bewiesen, weiter unten noch makroskopisch gezeigt werden wird.

5. Die nicht verholzten Parenchymzellen der Rinde aller xylophilinreichen Pflanzen führen diesen Stoff, ohne sich auch nur spurenweise violett zu färben. Dass es aber gerade in der Rinde die lebenden Zellen sind, deren Inhalt das Xylophilin enthalten, kann man leicht dadurch zeigen, dass man auf den zu prüfenden Querschnitt ohne verholzte Elemente einen dünnen Querschnitt durch das stark verholzte Mark von Sambucus nigra oder Ferdinanda eminens legt, welche für sieh nicht die Eigenschaft haben, mit Salzsäure violett gefärbt zu werden, und nun mit dieser reagiren. Mit Rindenparenchym vieler dicotylen und gymnospermen Holzpflanzen in dieser Art ausgeführte Versuche, lehrten mich jenes in der That. Man kann sieh auf diese Weise auch leicht über die Vertheilung des Xylophilins im Querschnitte genaue Auskunft schaffen, indem sieh selbstverständlich die directe über den xylophilinführenden Inhalten befindlichen verholzten Wände der Mark-Querschnitte zuerst und am intensivsten färben werden. Auf diese Weise habe ich mich davon überzeugt, dass ganz allgemein inhaltsleere Zellen des Markes, Korkes, Holzes etc. nie Xylophilin besitzen (was indess nach den obigen Beweisen kaum einer besonderen Anführung bedarf) und habe ferner eine grosse Reihe von Pflanzen auf Quersehnitten bezüglich der Vertheilung des Xylophilins geprüft. Auch kann man sich mit dieser Methode leicht von dem Herausdiffundiren des durch die Salzsäure aus dem Xylophilin gebildeten violetten Körpers überzeugen; man bemerkt nämlich, dass sich zunächst der directe unter dem Schnitte z. B. von Prunus avium befindliche Theil des Hollunder - Mark - Schnittes färbt, dann sich aber die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Was ein sehr wesentlicher Unterschied von verschiedenen Chromogenen ist, z. B. von Haematoxylin, Ruberythrinsäure etc., welche beim Absterben der Zelle in die Wandung übertreten.

Färbung allmälig auf eine den Schnitt umgebende ringförmige Zone erstreckt, welche immer breiter wird.

Mit Hilfe derselben Methode fand ich, dass das Xylophilin in fast allen Geweben vorkommen kann. Ob es sich je in der Epidermis findet, weiss ich nicht. Hingegen ist das Vorkommen im Phelloid und Korke sicher. Ich habe schon oben bemerkt, dass ich es nie in ganz leeren Zellen gefunden habe, also deren Wandung, daher nie in Holzfasern, Tracheiden, Gefässen, leeren Korkund Markzellen etc., hingegen in abgestorbenen Zellen aller Art, wenn sie nur Inhalte führten. Aber nicht bei jeder Pflanze kommt das Xylophilin überall vor; manchmal fehlt es nur im Marke, meistens in diesem und im Holze.

6. Um einen Begriff davon zu geben, in welcher Weise das Xylophilin bei einzelnen Pflanzen auf dem Querschnitte der verschiedenen Organe derselben vertheilt ist, will ich einige Angaben für im Systeme weit aus einander stehende Pflanzen machen.

Im Blattstiele von Polybotryu Meyeriana und anderer Farnkräuter findet sich das Xylophilin sowohl innerhalb, wie ausserhalb der Gefässbündel. Innerhalb wie es scheint in allen inhaltführenden Zellen, ausserhalb vornehmlich im Hypoderma. Für Prunus avium habe ich bereits einige Angaben gemacht, aus welchen hervorgeht, dass sich daselbst das Xylophilin im ganzen Querschnitte findet, namentlieh auch im Holze; selbst unmittelbar unter dem Vegetationspunkte an Stellen, wo vom ganzen Querschnitte nur die Gefässe verholzt sind, fand ieh es. Ich fand es ferner in allen, selbst den feinsten Blattnerven, und namentlich auch im Blattstiele; ferner in den Fruchtstielen, und massenhaft in der Samenschale, während es im Keim und Steinkern fchlt. Legt man Kirschensamen in Salzsäure, so färben sie sich sofort sehr sehön violett. Untersucht man einen einjährigen Zweig genauer auf die Vertheilung des Xylophilins in den einzelnen Geweben, so findet man sehr wenig Xylophilin in der primären Rinde ausserhalb des Bastes, grössere Mengen innerhalb desselben, im Weichbaste, ferner viel im Cambium, in den Markstrahlen, im Holzparenchym und in der Markkrone. Sehr wenig im Marke, sehr viel im Protoxylem.

Bei Aesculus Hippocustanum<sup>1</sup> kommt das Xylophilin in den meisten Markzellen, besonders der Markkrone, vor. Dann im Protoxylem, in der primären und seeundären Rinde. Es fehlt also im Holze. Ebenso verhalten sich Betula alba, Tilia, Itea virginica, Kalmia latifolia und die übrigen Vaccinieen, ferner die Myrtaceen und andere.

In vielen Fällen fehlt das Xylophilin nicht nur im Holze, sondern auch im Marke; so bei *Gingko biloba*, *Rubus Idaens*, *Ulmus effusa*, *Viburnum Tinus* und zahlreichen anderen.

Bei den Monocotylen habe ich auf die Vertheilungsverhältnisse des Xylophilins wenig geachtet. Bemerkenswerth ist, dass dasselbe bei *Chamedorea Schiedeana* hauptsächlich (oder nur?) in grossen, zerstreut im Querschnitte liegenden Zellen, mit abgestorbenem, einen grossen Klumpen bildenden, braunem Inhalt enthalten ist.

7. Unter allen Pflanzen, die ich geprüft habe, kommt das Xylophilin bei Prunus avium und den nächstverwandten Arten in grösster Quantität vor, aber alle untersuchten Amygdaleen, Pomaceen, Melastomaceen und Myrtaceen sind schr reich an demselben. Trägt man auf ein Stück frischen Kirschenholzes Salzsäure auf, so färbt sich dasselbe sofort schön violett. Namentlich in ein- bis vierjährigen Zweigen ist der Stoff in so grosser Menge enthalten, dass man dünne Querschnitte davon als Reagens auf Holzstoff benützen kann.

Legt man auf einen Querschnitt durch einen fingerdicken, frisehen Kirschenzweig einen andern Querschnitt durch ein auf den Grad und den Ort der Verholzung zu prüfendes Gewebestück, setzt concentrirte Salzsäure hinzu, presst beide Schnitte mit dem Deckglase fest aneinander, so findet man den abgehobenen Schnitt (nach ½ — ½ Stunde) in allen seinen verholzten Theilen sehr schön violett gefärbt. Bei frischem Kirschenholz tritt die Reaction früher ein, bei ganz trockenem oft nur unvollständig und immer viel später. Diese Methode ist nicht sehr bequem,

Bei dieser Pflanze habe ich auch den Blattstiel darauf untersucht, und Xylophilin darin gefunden. Dieses findet sich hier in grosser Menge ausserhalb des Bastes. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auch die übrigen xylophilinreichen Pflanzen den Stoff wie Prunus und Aesculus in den Blättern und anderen Organen enthalten.

wenngleich sie vollkommen brauchbare Resultate und sehr schöne und haltbare Präparate liefert.

8. Ich habe daher mehrfache Versuche gemacht, das Xylophilin, wenn auch nur als genügend concentrirtes Extract, darzustellen. Diese Versuche sind indess erst dann gelungen, als ich im Kirschenholze das geeignete Material gefunden hatte, nachdem ich mich vorher vergeblich umgethan hatte, ein genügend concentrirtes Extract aus Aesculus- und Saliv-Zweigen darzustellen. Die Ursache davon liegt in der erst später gefundenen Thatsache, dass man immer nur einen geringen Bruchtheil des Xylophilins ausziehen kann, da der Holzstoff den aus den Inhalten herausgelösten Stoff mit grosser Kraft an sich zieht, und selbst dem besten Lösungsmittel gegenüber festhält. Nur wo Xylophilin im Überschuss vorkommt, ist es möglich dasselbe herauszuziehen, im andern Falle wird alles Gelöste sofort von den verholzten Membranen aufgenommen.

Als zweckmässigste Methode der Darstellung erkannte ich folgende. Nicht zu dünne Kirschenzweige werden entschält, in Bündel fest zusammengebunden und mit Hilfe eines Hobels in feine Spähne verwandelt. Diese werden mit Weingeist übergossen, durch 24 Stunden stehen gelassen, um das Chlorophyll wenigstens zum grössten Theile herauszuziehen, welches ausserordentlich störend ist. Da die ganz dünnen Zweige sehr reich daran sind, so eignen sie sich zur Xylophilin-Darstellung nicht. Die ausgepressten Spähne werden nochmals mit Weingeist übergossen und nun einige Tage unter öfterem Durchmischen stehen gelassen, dann das Extract filtrirt und das Lösungsmittel fast gänzlich verjagt, soweit nämlich, bis ein Stück holzstoffreiches Fliesspapier damit und mit Salzsäure befeuchtet sich rasch und intensiv violett färbt. Man erhält auf diese Weise eine braune, kampferähnlich riechende Flüssigkeit, welche alle die Eigenschaften zeigt, die oben für das Xylophilin festgestellt wurden und an diese anschliessend noch einige andere zum Theile höchst merkwürdige. Im Folgenden sollen nun alle ermittelten Eigenschaften dieses Körpers theils in Beispielen, theils im Allgemeinen auseinandergesetzt werden.

9. Setzt man zu einem naturfeuchten Querschnitt durch den Schaft von *Anthericum Liliago* (oder selbstverständlich irgend

einem andern brauchbaren Theil einer beliebigen Pflanze) eine geringe Quantität des Xylophilin-Extractes, lässt den grössten Theil davon abdunsten und fügt nun einen Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu, so fürbt sich alles, was verholzt ist und nur dieses schön und intensiv violett und zwar verschieden stark, ganz nach Massgabe der durch schwefelsaures Anilin und Salzsäure geprüften Stärke der Verholzung. Die Epidermis und die darunter liegenden weichen Parenchymzellen bleiben vollkommen farblos, ebenso das junge Mark und der Weichbast. Die Gefässe und die Mittellamellen der verholzten Gewebe werden dunkelviolett, die sehwächer verholzten Verdickungsschichten der Holzzellen und der Elemente der Sclerenchymscheide hellviolett u. s. w. Wäscht man die Salzsäure mit Wasser weg, so wird die Färbung etwas lichter. Setzt man auch nur eine Spur von Kalilauge oder Ammoniak hinzu, so geht sie plötzlich in eine ochergelbe über, deren Stärke sich ebenfalls nach dem Grade der Verholzung richtet, und welche man durch hinzugesetzte Salzsäure wieder in die violette zurückverwandeln kann, und zwar von derselben Intensität und Reinheit der Färbung; dieses Spiel kann man an demselben Objecte beliebig oft wiederholen, zehn- und mehrmals an demselben Objecte abwechselnd die gelbe und violette Färbung hervorrufen, ohne dass die Stärke derselben merklich abnimmt.

Ebenso wie Salzsäure ruft auch verdünnte Schwefelsäure die violette Färbung wieder hervor und kann man das Spiel auch mit dieser Säure oft wiederholen. Salpetersäure restituirt auch die violette Färbung, zerstört sie indess alsbald gänzlich, der Schnitt wird bald gelb und kann nach dem Auswaseben der Salpetersäure nicht wieder violett gemacht werden.

Ich bemerke indess, dass die durch Salpeter- und Schwefelsäure hervorgebrachten Färbungen nicht genan mit der durch Salzsäure erzeugten übereinstimmen; sie sind lichter und mehr röthlich. Noch mehr verschieden von der Salzsäure-Färbung sind die durch Wein- und Essigsäure restituirten röthlich-violetten Färbungen. Zur Umwandlung der violetten Färbung ist indess Kalilauge gar nicht nöthig, sondern genügt sehon reines Wasser. Lässt man nämlich einen violetten Schnitt einige Zeit im Wasser liegen, so wird er zunächst etwas röther und verfärbt sich allmälig gänzlich bis zu einem schmutziggelb, welches durch Salzsäure wieder violett wird.

Ähnlich wie Kalilauge und Ammoniak wirken basisch reagirende Salze, wie kohlensaures Natron, Seignettensalz etc. Neutrale Salze wie Jodkalium, salpetersaures Kali, chlorsaures Kali wirken ähnlich wie Wasser erst nach einiger Zeit entfärbend ein, oder alsbald wenn man den Schnitt in einer grösseren Flüssigkeitsmenge herumführt. In manchen sauer reagirenden Salzen, wie z. B. Chlorcalcium, Salmiak, Chlorzink bleibt hingegen die Färbung wie in der freien Säure erhalten.

Die meisten, in dieser Beziehung geprüften Salze wirken indessen nicht so wie ihre Reaction voraussetzen lässt, sondern specifisch, und zwar gewöhnlich zerstörend auf die violette Färbung ein. So bewirken die sauer reagirenden Salze saures phosphorsaures Kali, saures weinsaures Natron u. s. w. mehr weniger rasch gänzliche Verfärbung. Ähnlich verhalten sich die sauren Salze: Eisensulfat, Kaliumsulfat, Kaliumbichromat, Essigsaures Kupfer, saures weinsaures Anmoniak, einfach weinsaures Kali, ebenfalls sauer reagirende Salze verstärken im ersten Momente die Färbung, um bald darauf ein Verblassen bis röthlichgelb zu bewirken.

Was freie Säuren betrifft, so wirkt gewöhnliche Phosphorsäure ähnlich wie Salpetersäure. Weinsäure und Essigsäure rufen in dem entfärbten Schnitte die violette Färbung aber in einer viel schwächeren und röthlichen Nuance hervor. Borsäure hingegen ist dieses nicht im Stande.

Wasser, Alkohol und Äther lösen das Xylophilin sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch bei den entsprechenden Siedepunkten. Aus dünnen Schnitten genügt in der Kälte schon eine 2 — 4stündige Einwirkung dieser Lösungsmittel, um das Xylophilin fast vollkommen daraus zu entfernen, da es im natürlichen Zustande nicht in der Membran, sondern im Inhalte sitzt, aus welchem es sehr leicht herausgelöst wird. Auch nur kurze Zeit andauerndes Kochen in viel Wasser oder Alkohol thut dies schon.

10. Aus den oben mitgetheilten mikroskopischen Versuchen ist der Schluss gezogen worden, dass sich das Xylophilin mit Salzsäure allein nur schwach violett färbt, dass aber verholzte Wandungen bei Gegenwart von überflüssiger Salzsäure diesen

Körper in grossen Quantitäten aufspeichern, wodurch dessen schöne violette Färbung hervortritt. Dieser Schluss lässt sich mit Hilfe des Xylophilinextraetes makrochemisch aufs Schönste bestätigen und erweitern. Das braune Extract färbt sich mit concentrirter Salzsäure schmutzig-violett; die Färbung würde voraussichtlich mit reinem Xylophilin rein violett sein. Dampft man in der That diese schmutzig-violette Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zum Trocknen ein, so erhält man eine braune schmierige Masse, welche violett gefleckt ist, und zwar haben diese Flecken dieselbe Nuance, wie die so gefärbten verholzten Zellwände; was wieder die Überflüssigkeit des Holzstoffes zur Violettfärbung überhaupt zeigt.

Dasselbe zeigt auf interessante Weise folgender Versuch. Befeuchtet man einen Baumwollpfropfen mit einem Tropfen des Extractes und dann mit ebenso viel concentrirter Salzsäure, so tritt die obige braunviolette Färbung ein. Drückt man ihn auf weisser Leinwand aus, welche keine Spur von Holzstoff enthält, so zeigt diese kaum Spuren von Violettfärbung. Benetzt man damit ein Stück Fliesspapier, welches nur Spuren von Holzstoff enthält, so nimmt dieses eine kaum merkliche, aber immerlin erkennbare Violettfärbung an. Ein vollkommen weisses Fliesspapier, welches aber reich an Holzstoff ist, färbt sich hingegen sehr schön und intensiv violett. Besagte Leinwand zeigte mit salzsaurem Anilin keine Andeutung von Gelbfärbung; das holzstoffarme Filtrirpapier zunächst ebenfalls nicht, aber nach mehrmaligem Anfeuchten mit genanntem Reagens und Trockuen eine blasse, gelbe Farbe, während das holzstoffreiche Papier nach dem Befeuchten und Trocknen sehr intensiv goldgelb gefürbt war.

Die violette Fürbung, welche das holzstoffreiche Papier zeigt, ist so intensiv, dass es gar keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass die Einlagerung des violetten Körpers in holzstoffhaltige Membranen bei Gegenwart von Salzsäure mit einer Verstärkung der Färbung verbunden sein muss. Denn nur so ist es erklärlich, dass die Intensität der Färbung mit der Quantität von im Papiere vorhandenen verholzten Membranen zu und abnimmt. Dass das Xylophiliu mit Salzsäure an und für sich einen violetten Körper erzeugt, habe ich schon mehrfach gezeigt. Aus der unmerklichen Färbung des Leinwandstreifens geht aber

hervor, dass diese Färbung nur sehr schwach ist. Die Ursache der so intensiven Färbung des holzstoffreiehen Papieres kann daher nur der Holzstoff sein. Untersucht man dieses so violett gefärbte Papier unter dem Mikroskope, so zeigen sich nur alle jene Fasern desselben gefärbt, welche sich mit salzsaurem Anilin gelb färben; die darin vorkommenden Baumwoll- und Leinenfasern etc. sind vollkommen farblos.

- 11. Die durch Versetzen von Xylophilin-Extract mit Salzsäure erzeugte schmutzig-violette Flüssigkeit verliert schon nach 1/4-3/4 Stunde die Fähigkeit, holzstoffhältige Wände violett zu färben; hingegen bleibt die violette Färbung der Zellwände in überschüssiger Salzsäure, tage-, ja wochenlange erhalten. Diese auffällige Thatsache, welche für die Auffassung spricht, dass in der violetten Wand nicht mehr derselbe Körper vorhanden ist, welchen Xylophilin mit Salzsäure gibt, ohne Gegenwart von Holzstoff, habe ich nicht näher verfolgt. Doch wird es aus ihr, sowie aus der so auffälligen Verstärkung der Färbung durch die verholzte Membran wahrscheinlich, dass wir es in dem violetten Körper der Membran mit einer Verbindung des Salzsäure - Productes des Xylophilins mit dem Holzstoff zu thun haben; diese Verbindung müsste allerdings eine ausserordentlich schwache sein, denn sie wird, wie ich oben gezeigt habe, schon durch Wasser und neutrale Salzlösungen zersetzt. Sie steht jedenfalls an der Grenze von echter chemischer und molekularer Verbindung, wie ich des Weiteren zeigen werde.
- 12. Ich habe sehon oben bemerkt, dass man durch blosses Auswaschen mit Wasser die violette Färbung versehwinden lassen, und in eine eigenthümliche ochergelbe, mit röthlichem Stich, verwandeln kann; durch dieses Auswaschen wird jedoch nur die Salzsäure aus dem Schnitte entfernt, nicht das Xylophilin, da, wie ebenfalls erwähnt, die violette Färbung durch Salzsäure wieder in derselben Intensität restituirt werden kann. Ebenso wird durch zugesetzte Kalilauge nur die Salzsäure neutralisirt, und nicht das Xylophilin zerstört, da auch hier die Restitution gelingt. Aus diesen Thatsachen ergibt sich, dass das Xylophilin mit einer gewissen Kraft festgehalten wird und zur Violettfärbung der Membran, überflüssige, freie Säure nothwendig vorhanden sein muss. Es ist, wenn man vom Coniferin absieht, worüber der

folgende Aufsatz nachzusehen ist, überhaupt kein Körper bekannt, welcher mit solcher Kraft von holzstoffhaltigen Membranen festgehalten wird, wie das Xylophilin. Dieses geht aus folgenden Thatsachen hervor.

Mit Xylophilin infiltrirte Schnitte, welche sehon mehrfach mit Wasser, Kalilauge und Salzsäure behandelt waren, wurden durch 5 Minuten in ganz reinem warmem Wasser oder Alkohol stehen gelassen und dann durch weitere 5 Minuten gekocht; nichtsdestoweniger zeigten sie nachträglich mit Salzsäure eine violette Färbung, von ganz derselben Intensität wie früher; selbst ein 15 Minuten lang anhaltendes Kochen genügte nicht, alles Xylophilin aus den Schnitten zu entfernen, da Salzsäure noch ganz intensive Färbungen hervorrief. Dass holzstoffhaltige Membranen Farbstoffe, Jod etc. mit grosser Avidität an sich ziehen, ist allbekannt. Man weiss, dass der Holzstoff diese Eigenschaften in bei Weitem höheren Grade besitzt als der Zellstoff. Hingegen ist mir kein Farbstoff oder Chromogen bekannt, mit der Eigenschaft, von holzstoffhaltigen Membranen, aufgenommen einem 20-30 Minnten langen Kochen in einem vorzüglichen Lösungsmittel widerstehen zu können, wie dies weitere Versuche für das Xylophilin zeigten. Erst ein<sup>3</sup>/<sub>4</sub> Stunde langes Kochen in überschüssiger Wassermenge vermochte die Herauslösung zu bewirken.

Diese höchst merkwürdige gegenseitige Beziehung, welche fast einzig dasteht, war die Veranlassung zur Benennung des Körpers: Xvlophilin.

Ich habe mehrfache Versuche dieser Art mit verschiedenen Farbstoffen und Chromogenen, wie Anilin Fuchsin, Eosin, Hämatoxylin etc. gemacht, in keinem Falle aber zeigte sieh weder eine so bedeutende Anziehungskraft aus verdünnten Lösungen, noch auch nur entfernt die Fähigkeit Lösungsmitteln so lange zu widerstehen; immer genügte ein nur wenige Minuten dauerndes Kochen in Lösungsmitteln, um den Farbstoff fast ganz oder gänzlich zu entziehen. Die Constatirung dieser Eigenschaft des Xylophilins war mir um so wichtiger, als damit zugleich die Möglichkeit sicher gestellt ist, dass auch andere Körper ähnliche Eigenschaft in gleichem oder noch höherem Grade besitzen. Dieses letztere ist höchst wahrscheinlich in der That beim Coniferin der Fall. (Siebe die folgende Abhandlung.)

13. Diese ausserordentliche Kraft, mit welcher das Xylophilin vom Holzstoffe festgehalten wird, macht es wahrscheinlich, dass hier eine ehemische Verbindung im Spiele ist; dass dieses jedoch thatsächlich nicht der Fall ist, scheint mir aus folgendem Versuche hervorzugehen.

Wenn man zu einem in concentrirter Salzsäure liegenden violetten Schnitte schwefelsaures Anilin hinzusetzt, so nehmen die verholzten Membranen eine Mischfärbung zwischen Gelb und Violett an. Würde der Holzstoff durch das überschüssig zugesetzte Xylophilin chemisch gebunden sein, so könnte es mit dem Anilinsalze die gelbe Reaction nicht zeigen. Andererseits bleibt aber die violette Färbung zugleich erhalten; beide Reactionen existiren nebeneinander, was nur so erklärt werden kann, dass beide Folge von Einlagerung mit bestimmter Färbung sind; würde eine von den beiden Färbungen Folge chemischer Verbindung sein, so könnte die andere gar nicht auftreten. In der That kann man die Anilinfärbung schon durch kurzes Kochen mit Wasser wegwaschen. Thut man dieses und setzt concentrirte Salzsäure zu, so erhält man die frühere, rein violette Färbung.

- 14. Fasst man alle diese mikro- und makrochemischen Thatsachen zusammen, so ergibt sich Folgendes:
  - 1. Das Xylophilin bildet mit eoncentrirter Salzsäure einen schwach violett gefärbten Körper, welcher durch längere Einwirkung von Salzsäure wieder zerstört, oder in eine andere Verbindung übergeführt wird.
  - 2. Das Xylophilin bildet mit dem Holzstoff keine chemische Verbindung, wird aber von diesem in grosser Menge absorbirtund mit grosser Kraft selbst den besten Lösungsmitteln gegenüber festgehalten.
  - 3. Der aus Xylophilin durch concentrirte Salzsäure gebildete Körper wird von verholzten Membranen im Grossen absorbirt und bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure mit intensiv violetter Farbe eingelagert.
  - 4. Aus solcherweise violett gefärbten Membranen lässt sieh die Salzsäure mit Wasser herausziehen, während das Xylophilin noch darin bleibt, und mit Salzsäure ebenso wie früher reagirt.

15. Aus dem Umstande, dass nicht nur Salzsäure, sondern auch Schwefelsäure, Wein- und Essigsäure, Salpeter- und Phosphorsäure dauernd oder vorübergehend violette Färbungen erzeugen, welche aber sämmtlich von einander in Intensität und Nuance verschieden sind, könnte man den Schluss ziehen, dass diesen Säuren mit dem Xylophilin, als schwache Basis, gefärbte salzartige Verbindungen geben, welche so schwach sind, dass sie schon durch überschüssiges Wasser zerstört werden. Diese salzähnlichen Verbindungen würden von den holzstoffhaltigen Membranen bei Assistenz von überschüssiger Säure mit viel intensiverer Färbung eingelagert werden.

Gewiss nicht scheint mir der Fall zu sein, dass die violetten Körper durch Zersetzung des Xylophilins, etwa Wasserentziehung, entstehen, da diese Erklärung wohl nicht nurfür die schwächeren Säuren unwahrseheinlich wird, sondern auch die Zurückbildung des Xylophilins durch Einwirkung von Wasser, ganz beispiellos wäre. Andererseits gibt es in der That Chromogene, welche durch Wasserentziehung Farbstoffe liefern.

16. Zum Schlusse will ich noch einige Bemerkungen über das Xylophilin als Reagens machen.

Wird es einmal gelungen sein, das Xylophilin in reinem Zustande darzustellen, se wird man in demselben in Verbindung mit Salzsäure ein ausgezeichnetes Reagens auf Holzstoff besitzen, da, wie llunderte meiner Versuche gezeigt haben, nur verholzte Membranen damit eine und zwar sehr schöne und intensise Violettfärbung geben. Das reine Xylophilin wird aber vorläufig vollständig durch das Extract aus Kirschenholz ersetzt, welches den Stoff reichlich enthält. Man befeuchtet zur Hervorbringung der Reaction den Querschnitt durch den frischen Pflanzentheil mit einem Tröpfehen des Extractes, lässt dieses zum grossen Theile aber nicht ganz abdunsten, und setzt eoneentrirte Salzsäure hinzu; meist tritt sehon nach wenigen Minuten die erwünsehte Färbung ein, deren Intensität, wenn sie nicht ohnehin genügend gross ist, man durch Wiederholung der Operation verstärken kann; weniger rasch und sicher tritt die Reaction an trockenen Pflanzentheilen besonders Hölzern, ein; am wenigsten erwiesen sich der Färbung durch viele Jahre aufbewahrte Holztheile aus Herbarien zugänglich; aber auch da gelingt die Färbung immer, wenn sie auch nicht sehr intensiv wird.

#### Historisches.

Wigand¹ war meines Wissens der erste, der das Xylophilin als besonderen Stoff erkannte; doch ist das Meiste, was er über ihn aussagt, unrichtig. Er erwähnt ihn nur kurz. Ohne Beispiele zu nennen, sagt er, dass die meisten unserer einheimischen Holzgewächse einen Stoff enthalten, der an sich farblos ist und in der Zellwand eingelagert, durch Wasser und Alkohol ausziehbar ist; durch Salzsäure oder Schwefelsäure werde er violett durch Ammoniak, so wie an der Luft roth gefärbt.

Er nannte diesen Stoff Cyaneogen, aus welchem Grunde weiss ich nicht, da der so benannte Stoff unter keinen Umständen auch nur eine bläuliche Färbung annimmt. Obwohl es schliesslich gleichgiltig ist, welchen Namen ein Stoff erhält, so sehien es mir doch unpassend, einen Namen zu verbreiten, welcher etwas Unrichtiges aussagt und eine Eigenschaft anzeigt, welche der so genannte Körper gar nicht zeigt.

Andererseits bietet der in Rede stehende Stoff, wie ich gezeigt habe, so merkwürdige Eigenschaften gegenüber dem Holzstoffe, dass ich es für zweckmässig hielt, ihn darnach zu benennen: Xylophilin. Nachdem ich ausführlich gezeigt habe, dass dieses nur im Inhalte und nicht in der Membran vorkömmt, und dass es nach Tödtung der Zelle im Querschnitte herausdiffundirt und von den verholzten Membranen mit grosser Kraft aufgenommen wird, so brauche ich nicht erst hervorzuheben, dass die von Wigand bezüglich dieses Stoffes und dem Hämatoxylin gemachten Hypothesen ziemlich aus der Luft gegriffen sind. Es ist nicht anzunehmen, dass das Xylophilin in Hämatoxylin übergeht, wie es überhaupt unrichtig ist, dass ersterer Stoff durch Ammoniak, oder gar von selbst an der Luft roth wird. Ich hebe meine Xylophilin-Extracte schon seit Wochen auf, habe auch Schnitte, welche damit getränkt waren, stundenlang an der Luft liegen lassen, ebenso verschiedentlich mit Ammoniak behandelt, ohne rothe Färbungen zu erhalten.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Bot. Zeitung, 1862: p. 122. Einige Sätze über die physiologische Bedeutung der Gerbstoffe und der Pflanzenfarben.

Ob das Xylophilin mit den Gerbstoffen verwandt ist, und aus diesen hervorgeht, weiss ich nicht, und würde es auch dann noch nicht wissen, wenn auch alles das richtig wäre, was Wigand über die Beziehungen beider Körper zu einander im Vorkommen sagt: Dass nämlich der fragliche Stoff nur in gerbstoffhaltigen Zellen vorkommen, oder in den Wänden solcher Zellen, welche ursprünglich Gerbstoff enthielten, auftrete und dass man das Auftreten des in Rede stehenden Stoffes in der Zellwand in gleichem Schritte, wie der vorher vorhandene Gerbstoff verschwindet, unmittelbar verfolgen könne. Da Wigand für diesen wichtigen Punkt gar keine Belege gibt, so brauche ich ihm nicht im Einzelnen zu widerlegen, bemerke aber, dass schon die einfache Erwägung, dass die Nachweisung des Xylophilins in der grössten Mehrzahl der Fälle an das Vorhandensein von Holzstoff gebunden ist, während Gerbstoff in verholzten und nichtverholzten Zellen vorkömmt, beweist, dass Wigand dies Alles nicht gesehen haben kann; es kann ferner z. B. in einer verholzten Zelle u Gerbstoff und in einer andern in der Nähe befindlichen nichtverholzten Zelle b Xvlophilin und kein Gerbstoff vorkommen; wirkt die Salzsäure ein, so kann sich unter allen Umständen nur die verholzte Zelle, in diesem Falle die gerbstoffhaltige violett färben; ebenso gut kann der entgegengesetzte Fall vorkommen. In beiden Fällen wäre es weit verfehlt, irgend welche Schlüsse daraus zu ziehen.

Auf noch hinfälligerer Basis beruhen Wigan d's Vermuthungen bezüglich eines Zusammenhanges von Xylophilin und Hämatoxylin. Die beiden Stoffe haben, soweit die jetzigen Kenntnisse reichen, einfach nichts mit einander zu thun.

In der Abhandlung über die Desorganisation der Pflanzenzelle i führt Wigand einiges über durch Salzsäure bewirkte Violettfärbungen in Rinde und Holz der Kirsche an. Er bemerkt, dass sich die Wände der Markstrahlen, Gefässe und Holzzellen violett färben; dass sich die Markstrahlen der Rinde von denen des Holzes dadurch unterscheiden, dass jene Färbung nur letzteren zukommt; ebenso färben sich nach Wigand die Bastzellen violett, was beim Hornbast nicht oder nur ausnahmsweise der Fall ist.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Pringsheim Jahrbuch, f. wissensch, Botanik, III, p. 118.

Dieses Alles erklärt sich einfach dadurch, dass die einen verholzt sind, was bei den andern nicht der Fall ist. Die Thatsache ferner, dass sieh die in den Gefässen befindliche, nach Wigand, durch Umwandlung der Gefässwandung entstehenden Gummimassen mit Salzsäure violett färben, erklärt sich dadurch, dass jedes Gefäss von Holzparenchymzellen umgeben ist, welche sehr viel Xylophilin enthalten, das bei Behandlung mit Salzsäure heraus diffundirt, und zum Theile von den (noch holzstoffhaltigen?) Gummimassen aufgenommen wird. Dieses Holzparenchym hat Wigand ganz übersehen, was bereits Sanio gerügt hat. 1 Wo daher Holzparenehym in so grossen Massen auftritt, dass es nicht übersehen werden kann, spricht Wigand von einem abnormen Auftreten desselben, und fügt hinzu, dasselbe werde durch Salzsäure viel intensiver violett gefärbt als das übrige Holz; die Ursache davon ist wieder die, dass es eben die Parenchymzellen sind, welche das Xylophilin enthalten, und dieses daher bei der Diffusion zunächst von ihren Wandungen aufgenommen wird.

Gleichzeitig mit Wigand hat auch Böhm² hiehergehörige Untersuchungen angestellt. Derselbe zeigt zunächst von zahlreichen Beispielen, dass die Violettfärbung von Membranen mit Salzsäure nicht nur an Holz-, Bast- und Markzellen — wie Mulder angab — vorkomme, sondern auch in verschiedenen andern Geweben. Er wendet sich dann gegen die Anschauung von Mulder, Mohl und Harting, welche in genannter Färbung eine Eiweissreaction sahen und zeigt, dass die vermeintliche Eiweissreaction durch Farbstoffe bedingt werde, welche, wie es ihm seheint, mit Gerbstoffen in Beziehung stehen.

R. Müller<sup>3</sup> änderte den Wigand'schen Namen Cyaneogen in Cyanogen um. Derselbe verwechselte theils mehrere gänzlich von einander verschiedene Reactionen mit einander, theils bezog er sie irrthümlicher Weise auf einen und denselben Stoff, nämlich

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Botanische Zeitung, 1863, p. 22.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Sitzungsbericht der Wiener Akademie der Wissenschaften, 45. Bd., II. Abth. (1862), p. 399 ff.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Flora, 1874, p. 399 (Ueber das Coniferin); ferner seine Dissertation "Die Rinde unserer Laubhölzer" Breslau 1875, p. 26 ff. (Cyanogen).

auf das Xylophilin. Wie ich aber in dem folgenden Aufsatze über das Coniferin zeigen werde, treten bei Einwirkung von Phenol und Salzsäure im directen Sonnenlichte an Querschnitten von Salix-, Quercus-Zweigen etc. vier verschieden e Reactionen auf drei verschiedene Stoffe (Lignin, Xylophilin und Coniferin) ein. Ein Übergehen der grünen oder blauen Färbung in die violette, wie Müller meint, findet nicht statt, die ersteren Färbungen treten einfach sofort, die violette später ein. Wenn Salzsäure oder Schwefelsäure für sich nur in den meisten Fällen die violette Färbung hervorbringen, so beruht dieses bei der Salzsäure nicht etwa darauf, dass ein vorhergehender Zusatz von Carbolsäure die Färbung schneller und intensiver erzeugt, sondern darauf, dass nicht alle Hölzer Xylophilin enthalten.

Bei Sambucus und Robinia gelingt es überhaupt nicht, eine violette Färbung hervorzubringen. Schon dieser Umstand hätte Müller auf den wahren Sachverhalt führen können. Auch er übersah gänzlich die Beziehung dieser Reaction zu den verholzten Membranen. Die beiden Färbungen, welche durch concentrirte Schwefelsäure und durch Salzsäure hervorgerufen werden, sind gänzlich von einander verschieden. Erstere bezieht sich zum Theile auf das Coniferin, zum Theile auf Zerstörungsproducte des Holzes, die mit der conc. Schwefelsäure immer entstehen (dunkelviolett). Nur verdünnte Schwefelsäure erzeugt eine ähnliche Färbung, wie concentrirte Salzsäure (hellviolett bis violettrosa). Diese beruht auf dem Xylophilin; sie tritt ganz in derselben Weise auf, wie die Salzsäure-Färbung, und nie über den ganzen Querschnitt gleichmässig ein, wie die grüne und blaue Färbung mit Phenol-Salzsäure.

Dass das Cambium von Pinns, trotzdem es nachweislich Coniferin enthält, mit Phenol und Salzsäure keine Coniferinreaction zeigt, ist selbstverständlich, denn auch eine concentrirte Coniferinlösung zeigt dieselbe unter dem Mikroskope nicht.

Ob das Xylophilin ein stickstoffhaltiges Glucosid ist, wie Müller möchte, lasse ich dahingestellt. Jedenfalls aber sind die Gründe, welche ihn zu dieser Vermuthung drängen, einfach keine Gründe: Denn es können mikroskopische Reactionen, welche sich auf Eiweissstoffe beziehen, doch nicht auf den Stickstoffgehalt eines Stoffes schliessen lassen, der gar kein Eiweissstoff

ist! Auch wenn das Xylophilin stickstoffhaltig ist, braucht es noch nicht wie ein Eiweissstoff zu reagiren. Überdies ist die Xylophilinfärbung mit verdünnter Schwefelsäure allein gäuzlich verschieden von der rosenrothen Färbung, welche man mit Zucker und Schwefelsäure bei Eiweissstoffen erhält. Auch R. Müller hält den Stoff für in der Membran eingelagert, erkannte aber auch nicht seine Beziehung zum Holzstoff. Er stimmt der Wigand'schen Ansicht, dass das Xylophilin aus Gerbstoff entstehe, nicht bei; indess führt er als Grund die unrichtige Thatsache an, dass jenes nur in der Wand vorkomme, während die Gerbstoffe nur im Inhalte vorkämen.

Ausser von den genannten Autoren, die sich ansführlicher mit den in Rede stehenden Färbungen beschäftigten, wurden diese noch mehrfach von Mikroskopikern beobachtet. Sie wurden indess häufig auf andere Stoffe gedeutet; gewöhnlich auf Eiweissstoffe, in Weidenzweigen auf Salicin.

So zunüchst von Mulder, der in dem Violettwerden der Zellmembranen mit Salzsäure eine Proteinreaktion erkannte. Mulder behauptet, dass alle Holzzellen die genannte Färbung zeigen, was schon Böhm als unrichtig erkannte. Er bemerkte auch, dass die jüngsten Holzzellen, mit Salzsäure behandelt, ungefärbt bleiben, und schliesst daraus, dass die Proteinsubstanz erst später, bei dem Dickwerden der Zellen in der Wand abgelagert werde.

Auch Mohl<sup>2</sup> und Harting<sup>3</sup> vertraten die Ansicht, dass die Salzsäure-Färbung von Zellmembranen durch Eiweissstoffe bedingt werden.

Unter Anderem gehört hieher die rosenrothe Färbung, welche Hartig <sup>4</sup> durch mehrstündige Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Holz- und Bastfasern erhielt, während zu gleicher Zeit die Cambiumwandungen ungefärbt blieben. Hartig schliesst daraus auf eine ursprüngliche Verschiedenheit der Cam-

<sup>1</sup> Mulder, Physiolog. Chemie.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Vegetab. Zelle, p. 31.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Bot, Zeitg., 1846, p. 64

<sup>4</sup> Über die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf die Ablagerungsschichten der Zellwände in deren jugendlichstem Zustande. Bot. Zeitung, 1855, 223.

biumwandungen von den späteren Verdickungsschichten. Er bemerkte auch, dass sich immer nur eine äussere Zone des Holzkörpers rosa färbte, und zieht den Schluss, dass der Zeitraum, während welchem die Verdickungsschichten roth gefärbt werden können, nur ein kurzer sei.

Die richtige Erklärung ist einfach die, dass die Cambiumwandungen nicht verholzt sind, was nicht mehr für die sich rosa färbenden Wände gilt, und dass sich das die Färbung bedingende Xylophilin in den Zellen der Rinde befindet, und sich von da aus in dem Reagens verbreitet, wodurch zuerst eine peripherische Zone des Holzkörpers die Färbung erhalten muss.

Von Wiesner<sup>1</sup> und Weiss wurde gelegentlich ebenfalls intensive Violettfärbung mit Salzsäure an verdickten Zellen von Aesculus, Tilia, Populus, Laria und anderen Pflanzen aufgefunden.

Nach einer Angabe von Weinzierl<sup>2</sup> theilte Prof. Wiesner in seinen Vorlesungen über experimentale Pflanzenphysiologie mit, dass die bei Behandlung von Fichtenholz mit Salzsäure eintretende rosenrothe Färbung nicht von Coniferin herrühre, sondern von einem andern Körper, der in Mark und Rinde seinen Sitz hat, was volkommen mit den von mir gefundenen Resultaten übereinstimmt.

## II. Über das Coniferin.

Im Jahre 1861 entdeekte Th. Hartig<sup>3</sup> im Cambialsafte von Larix europaea einen krystallisirten Körper, welchen er mit dem Namen Laricin belegte; als er jedoch später denselben Körper auch bei anderen Coniferen, nämlich Abies excelsa und pectinata, Pinus Strobus und Cembra fand, nannte er ihn Abietin, welcher Name schliesslich durch Coniferin ersetzt wurde, da ihn schon ein aus Terpentin gewonnenes Harz längst führte.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Vorläufige Notiz über die directe Nachweisung des Eisens in den Zellen der Pflanzen. Sitzungsberichte der mathemat.-nat. Classe d. k. Akademie in Wien, 40. Bd. (1860), p. 276, Anm.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Über das Vorkommen der Glycoside etc. 1877. Aus: Wiss. Mitth. a. d. akad. Verein d. Naturhist. in Wien.

<sup>3</sup> Hartig, Jahrbuch für Förster, 1861, Bd. I, 263 ff.

Fünf Jahre darauf untersuchte Kubel¹ diesen Stoff genauer, und fand, dass er ein Glucosid ist, dessen Eigenschaften er zum Theile feststellte; derselbe fand unter Anderem auch einige sehr charakteristische Reactionen des Coniferins. Ähnlich wie Salicin durch Schwefelsäure roth gefärbt wird, wird Coniferin durch dieselbe concentrirte Säure violett; ferner fand er, dass concentrirte Salzsäure das Coniferin in der Kälte ohne Färbung löst, aber beim Erwärmen und Verdampfen der Lösung ein intensiv blau gefärbter Niederschlag auftritt. Kubel sagt nun, dass man durch diese Reactionen, vorzüglich aber durch concentrirte Schwefelsäure das Coniferin sehr leicht in den Nadelhölzern nachweisen kann; es genüge hiebei zu einem Querschnitte concentrirte Schwefelsäure hinzuzufügen; das junge Holz und der Bast fürbten sich hiebei violett.

Ich brauche kaum zu bemerken, dass diese violette Färbung mit dem Coniferin nichts zu thun hat, sondern vom Xylophilin herrührt.

F. Tiemann und W. Haarmann<sup>2</sup> stellten zu Beginn der 70er Jahre die chemische Natur des Coniferins und seiner Zersetzungsproducte vollständig fest. Sie machten auch die interessante Entdeckung, dass die sehon lange bekannte und in allen Lehrbüchern aufgenommene Reaction auf Phenol mit Hilfe eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahnes von Coniferinspuren herrührt, welche im Fichtenholze enthalten sind. Bringt man ferner nach der Angabe dieser beiden Chemiker etwas mit Phenol und Salzsäure befeuchtetes Coniferin in das directe Sonnenlicht, so wird es fast augenblicklich intensiv blau; bei Ausschluss des directen Sonnenlichtes aber erst nach einiger Zeit.

E. Tangl machte kurze Zeit darauf eine vorläufige Mittheilung<sup>3</sup> über das Coniferin. Er ging von der erwähnten Phenol-Salzsäure-Reaction aus, untersuchte einige Hölzer mikroskopisch mit Hilfe derselben, indem er hoffte, auf das hiebei eintretende Verhalten eine ganz bestimmte mikrochemische Methode basiren zu können. Er fand, dass wenn man einen dünnen Schnitt eines

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Kubel, Journ. f. praktische Chemie, 97. Bd. (1866, I), p. 243 f.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Über d. Coniferin und seine Umwandlung in das aromat, Princip d. Vanille, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft zu Berlin, 1874, p. 608 ff.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Flora, 1874, p. 239.

mit wässeriger Carbolsäure wohl imprägnirten Fichtenholzstückes auf dem Objectträger mit Salzsäure bebandelt, derselbe eine schöne, fast bis blaugrüne Färbung erhält, die unter dem Mikroskope selbst in sehr feinen Schnitten mit grosser Deutlichkeit wahrgenommen werden kann; aus der kurz vorher erschienenen Arbeit von Tiemann und Haarmann ersah Tangl, dass sich jene Reaction auf das Coniferin beziehe, und schloss, da er sie auch bei Sambucus nigra, Populus balsamifera, Fraxinus excelsiar und Vitis vinifera eintreten sah, dass auch diese Pflanzen coniferinführend sind, und daher dieses Glucosid viel weiter verbreitet ist, als bisher angenommen wurde, und es namentlich nicht auf die Coniferen allein beschränkt sei.

Indessen hatte diese vorläufige Mittheilung keine ausführliche Abhandlung im Gefolge, es erschien hingegen drei Monate darauf in derselben Zeitschrift eine andere darauf Bezug habende Mittheilung von R. Müller, 1 welche ich bereits zum Theile besprochen habe. 2 Dieser bezog alle beim Behandeln mit Phenol und Salzsäure auftretenden Reactionen auf einen und denselben Stoff, nämlich das Cyaneogen Wigand's, das ich Xylophilin genannt habe, und behauptet, dass dieses der von Tangl für Coniferin gehaltene Stoff sei. Da ich Müller's kurze Mittheilung zum Theile schon kritisirt habe, gehe ich hier darauf nicht weiter ein, um so mehr, als sich das Mangelhafte derselben sowohl aus dem Xylophilin-Aufsatze, wie aus dem nun folgenden ganz von selbst ergibt.

Diese Mittheilung mag die Ursache des Ausbleibens der ausführlichen Arbeit Tangl's gewesen sein.

Ohne zunächst auf das Coniferin Rücksicht zu nehmen, habe ich, nachdem ich den Korkstoff mikrochemisch genau charakterisirt hatte, lediglich von der Absicht ausgehend, mir Holzstoff-Reactionen zu verschaffen, die allbekannte und nun sehon mehrfach genannte Phenolsalzsäure-Reaction dazu benützt. Ich habe in der That in dieser Reaction ein sehr gutes Mittel, verholzte Membranen zu erkennen, gefunden, und kann dieselbe als eine sehr ausgezeichnete Reaction auf verholzte Membranen bezeichnen.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> R. Müller, Flora, 1874, p. 399.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Siehe den historischen Anhang zum Capitel über das Xylophilin.

701

Ich habe dieselbe an allen möglichen verholzten Membranen geprüft, und immer gefunden, dass diese unter gewissen, gleich näher zu schildernden Umständen eine sehr schöne gelbgrüne, grasgriine, blau- oder spangriine Färbung annehmen; die Art der Färbung hängt von der Dicke des Schnittes und der Qualität des Objectes ab. Um aber diese oft überraschend schönen Färbungen zu erhalten, genügt es nicht, den Schnitt mit Phenol und Salzsäure zu befeuchten, wie Tangl angibt, sondern es gehört hierzu noch das directe Sonnenlicht. Wenn man den Schnitt erst mit Phenol und dann mit Salzsäure befeuchtet, so wird jenes von dieser nicht sofort aufgelöst, und wenn ersteres in etwas zu grosser Menge beigefügt wurde, überhaupt nur theilweise. Es bleiben dann an den Zellwänden Phenoltröpfehen hängen, welche das Bild verunstalten. Ieh benütze daher zum Zwecke der Reaction eine concentrirte kalte Auflösung von krystallisirtem, möglichst reinem Phenol in concentrirter Salzsäure und verschaffe mir diese in der Weise, dass ich das Phenol in der Wärme in möglichst wenig Salzsäure auflöse und während dem Erkalten soviel Salzsäure langsam hinzufüge, als nothwendig, um die entstehende Trübung wieder aufzulösen. Mit der so erhaltenen, vollkommen klaren Flüssigkeit erzielt man nun sehr reine und schöne Präparate, wenn man klare, aber nicht zu dünne Schnitte mit möglichst wenig davon befeuchtet und unter dem Deckglase dem directen starken Sonnenlichte aussetzt; es genügt, wenn die Bestrahlung 1/2-1 Minute dauert, nach dieser kurzen Zeit hat der Schnitt die intensivste Färbung; dauert die Besonnung länger, so nimmt die Stärke und Lebhaftigkeit der Färbung immer mehr und mehr ab, und wird diese meergrün oder gelbgrün. Hat man daher directes Sonnenlicht zur Verfügung, so empfiehlt sich diese Reaction als eine sehr vorzügliche und empfindliche auf Holzstoff; Membranen, welche sich mit Chlorzinkjod bläuen, sowie jene Korke, die ich in Folge genauerer Untersuchung als sehr holz- und zellstoffarm erkannt habe, bleiben, sowie auch Epidermen, vollkommen farblos, oder färben sich in Folge des Salzsäure-Zusatzes schwach gelblich und zeigen nie grünliche Färbungen.

Die so hergestellte grüne Färbung ist aber nicht haltbar, man muss daher das Präparat sofort untersuchen. Es hält sich dasselbe um so länger, je geringerer Helligkeit es ausgesetzt ist;

also im Dunkeln am längsten, während die Färbung im directen Sonnenlichte sehr rasch verblasst.

Um überhaupt eine schwächere oder stärkere Grünfärbung in der verholzten Membran durch Phenol-Salzsäure (wie ich das Reagens forthin bezeichnen werde) hervorzubringen, ist allerdings directes Sonnenlicht nicht nothwendig; allein die ohne dieses erzeugten Färbungen sind meistens sehr schwach und oft nur gelbgrün; in keinem Falle lassen sie sich mit den mit Hilfe der directen Bestrahlung erzeugten, die meist von überraschender Schönheit sind, vergleichen.

Das directe Sonnenlicht kann man einigermassen, aber nicht ganz durch künstliches Licht ersetzen; wenn man das Licht einer grossen Gasflamme mit Hilfe einer Linse auf das Object concentrirt, so erhält man auch oft ganz intensive grüne Färbungen, die indessen nie den Glanz der in directer Sonne erzeugten erreichen. Auch ist bei künstlichem Lichte eine längere Bestrahlung nöthig, welche selbstverständlich nie so intensive Färbungen erzeugen kann, da während der Dauer derselben immer zugleich Verblassung stattfindet, wie aus bereits Gesagtem hervorgeht.

Ich habe diese Reaction an zahlreichen Objecten, den verschiedensten Pflanzentheilen geprüft, und kann dieselbe als eine unter Umständen (directes starkes Sonnenlicht) sehr brauchbare und empfindliche Holzstoff-Reaction empfehlen. Einzelne Objecte, wie z. B. Querschnitte durch Orchideen-Luftwurzeln, manche monocotyle Stengel, einzelne Hölzer (z. B. Evonymus, Aesculus, Coniferen) sind, wenn richtig zubereitet, wirkliche Prachtobjecte.

Indessen ist die Reaction selbst nicht das Resultat eines so einfachen Vorganges, wie man nach dem bisherigen glauben könnte; schon der Umstand, dass hier mehrere Reagentien — Phenol, Salzsäure, Sonnenlicht — mitwirken, um die Färbung hervorzubringen, von welchen einzelne vielleicht selbstständig zu wirken im Stande sind, lässt die Vermuthung aufkommen, dass man es hier, wenigstens in vielen Fällen, mit einer zusammengesetzten Reaction zu thun habe; und dieses ist in der That der Fall.

Zunächst fand ich, dass die Salzsäure schon an und für sich eine doppelte Wirkung auf verholzte Membranen auszuüben im Stande ist.

703

1. Werden alle verholzten Membranen durch dieselbe mehr oder minder stark gelb oder grünlich-gelb gefärbt, manche sehr intensiv, andere eben bemerkbar; diese Färbung zeigt sich namentlich an Hölzern, aber auch sonst. Besonders sehön und intensiv werden gefärbt fast alle untersuchten monocotylen Gefässbündel und Sklerenchymscheiden, namentlich die der Gräser und Cyperaeeen; ferner sehr auffällig eine Anzahl von dicotylen Pflanzen, so Robinia Pseudoacacia, Myricaria germanica, Rhamnus cathartica, Rosa, Philadelphus coronarius, Gymnocladus canudensis, Clematis recta und angustifolia, Chaerophyllum aureum, Seluginella Kraussiana, Beta marittima und z. a.; andere Pflanzen, wie Galium Mollugo zeigen eine mehr grüne Färbung etc. 1

Diese Gelbfärbung tritt momentan auf; dauert die Einwirkung der Salzsäure länger, einige Stunden, so färben sich alle verholzten Membranen mehr weniger schmutzig fleischfarben, manchmal fast violett, in anderen häufigen Fällen tritt eine unbestimmte ins Graue oder Braune ziehende Färbung ein. Diese Färbungen sind jedenfalls Folge einer zerstörenden Einwirkung der eoncentrirten Salzsäure auf die verholzten Membranen; macht man den Versuch nicht unter dem Deckglase, wie es bisher gemeint ist, sondern im Grossen mit einem Stücke Holz, so färbt sich dieses nach kurzer Zeit schwarz-violett, und die Salzsäure nimmt zugleich eine dunkelviolette Färbung an; auch Flaschenkork nimmt nach längerer Einwirkung von Salzsäure eine violettschwarze Färbung, welche wie der Augenschein und die Dauer des Versuches lehren, nur von Zersetzungsprodueten der Wandbestandtheile herrühren kann.

2. Diese schwarzviolette Färbung hat aber gar nichts zu thun mit der hell- und reinvioletten Xylophilinfärbung, welche ebenfalls nach kurzer Einwirkung der Salzsäure entsteht, und zwar, wie ich ausführlich gezeigt habe, bei etwa <sup>2</sup>/<sub>3</sub> aller Holzgewächse und <sup>1</sup>/<sub>3</sub> aller krautigen Pflanzen in den verholzten Membranen eintritt. In manchen Fällen ist jedoch jene unter 1. erwähnte fleischfarbene bis violette Färbung so intensiv und

Von jenen Pflanzen, welche mit Salzsäure eine specifische Färbung geben, ist abgeschen; so gibt *Lamium* eine rothe, *Aucuba japonica* schwarze Färbung etc.

täuschend, dass es schwer füllt, beide zu unterscheiden. Hieher gehört ein Theil jener Pflanzen, welche ich in der IV. Rubrik ("Xylophilin kommt wahrscheinlich vor") der Tabelle auf p. 2 ff verzeichnet habe. Eine Verwechslung kann indess bei aufmerksamer Beobachtung ihrer Entstehung in keiner Weise geschehen, dasie sich gleichmässig über alle verholzten Membranen erstreckt, während die viel schönere Xylophilinfärbung von gewissen Stellen, den Sitzen des Xylophilins, ausgeht; nur fertige Reactionszustände können täuschen.

3. Tritt nun zur Salzsäure das Phenol, so wird die Wirkung jener nicht aufgehoben. Wo Xylophilin vorhauden ist, reagirt es mit Phenol-Salzsäure gerade so, wie wenn nur Salzsäure vorhanden wäre; doch babe ich beobachtet, dass die Xylophilinfärbung bei Gegenwart von Phenol etwas rascher eintritt, was auch R. Müller angibt. Ein Intensiverwerden findet jedoch nicht statt. Wahrscheinlich tritt das Xylophilin bei Gegenwart von Phenol rascher in Lösung und wird daher auch schneller von den holzstoffhaltigen Membranen aufgenommen. Jedenfalls wirkt das Phenol in keiner Weise chemisch auf das Xylophilin ein.

Hingegen bewirkt die Gegenwart von Phenol in der Salzsäure die Grünfärbung aller verholzten Membranen; die Grünfärbung im directen Sonnenlichte ist aber das Resultat einer doppelten Reaction; theils wird sie von dem Lignin selbst, theils von Coniferin bewirkt. Dieses letztere ist möglicherweise ein constanter Begleiter des Holzstoffes. In diesen wenigen Worten fasse ich das Hauptresultat der nun folgenden Untersuchung zusammen. Nun wird auch die Wahl des Titels verständlich sein. Es soll nun die Aufgabe der folgenden Zeilen sein, zunächst zu zeigen, in welcher Weise in demselben Schnitte diese verschiedenen Färbungen und ihre Ursachen auseinander zu halten sind, und dann die Richtigkeit der gemachten Behauptungen theils zu beweisen, theils doch zu einiger Wahrscheinlichkeit zu erheben.

I. Zunächst will ich einen Versuch mittheilen, welchen ich mit 9 verschiedenen, xylophilinführenden, meist holzigen Pflanzen durchgeführt habe, nämlich mit Aesculus Hippocastanum, Ampelospis hederacea, Betala alba, Castanea vesca, Crataegus Oxya-

705

vantha, Polygonum Sieboldii, Abies excelsa, Salix purpurea und Ribes alpinum.

Benetzt man Querschnitte durch dünne Zweige dieser Pflanzen mit concentrirter Salzsäure, so tritt zunächst sofort in allen verholzten Membranen eine mehr minder deutliche Gelbfärbung ein. Da jedoch diese Pflanzen alle xylophilinreich sind, so wird diese Gelbfärbung stellenweise allmälig durch eine schöne, violette verdrängt. Zu diesen Erscheinungen ist Sonnenlicht nicht nöthig; nimmt man statt Salzsäure Phenolsalzsäure, so tritt die violette Färbung in derselben Weise wie früher ein, während sich alle verholzten Membranen sofort mehr weniger schön grün und zwar gelb- bis spangrün färben. Wirkte dabei zugleich durch ganz kurze Zeit starkes directes Sonnenlicht ein, so wird die grüue Färbung viel intensiver und schöner, während die violette Färbung dadurch nicht beeinflusst wird. Lässt man nun die so intensive violette und grüne Färbungen aufweisenden Schnitte im directen Sonnenlichte troeknen, so geht die Grünfärbung in eine himmelblaue über, während die violette in ihrer ursprünglichen Nuance erhalten bleibt. Je schöner und intensiver die Grünfärbung im feuchten Zustande des Präparates ist, desto sehöner und auffälliger wird die himmelblaue Färbung im trockenen. Diese tritt am schönsten bei Aesculus, Castaneu, Salix, Pinus und Cratacqus auf. Bei letzterer Pflanze wird sie indess zum grossen Theile durch die violette Färbung verdeckt. Wenn der Versuch gut gelungen ist, wozu ein dickerer Sehnitt nothwendig ist, sowie richtige Dauer der Einwirkung und eine genügende Stärke des Sonnenlichtes, so sind die genannten Pflanzen sowohl im feuchten, wie im trockenen Zustande prachtvolle Objecte.

Macht man dieselben Operationen mit Schnitten, welche etwa ½ Stunde lang mit destillirtem Wasser ausgekocht wurden, so treten gauz die nämlichen Erscheinungen ein, nur die violette Färbung bleibt aus; die Erklärung davon ist, nach dem über das Xylophilin Gesagten, selbstverständlich. Es wird dieses ganz einfach aus den Inhalten herausgelöst und kann daher dann die violette Färbung nicht eintreten.

Kocht man aber den Schnitt längere Zeit, mehrere Stunden, mit überschüssigem, mehrmals gewechseltem Wasser aus, so tritt alles ebenso wie früher ein, aber ausser der violetten Fär-

bung bleibt auch die himmelblaue oder blassblaue Färbung (nach dem Trocknen) aus. Die grüne Phenol-Salzsäure-Färbung mit directem Sonnenlichte ist weniger schön wie früher. Da nun nach dem Trocknen die himmelblaue Färbung, welche für das Coniferin so charakteristisch ist, ausbleibt, so muss meiner Annahme nach, dieses herausgelöst worden sein, wenigstens zum grossen Theile. Die Grünfärbung im feuchten Zustande gehört aber nicht nur dem Coniferin, sondern auch dem Holzstoff au, da sie auch von solchen Schnitten noch gezeigt wird, die lange ausgekocht wurden.

II. Dass die mikroskopische Reaction von Phenol-Salzsäure mit dem Fichtenspane von Coniferin herrührt, kann nach Tiemann und Haarmann's Angaben wohl keinem Zweifel unterworfen sein. Die Reaction geht in der Weise vor sich, dass der mit dem Reagens befeuchtete Spahn zunächst eine grüne Färbung annimmt, welche nach dem Abtrocknen in der Sonne in eine himmelblaue übergeht. Aber ganz genau so, wie ein Fichtenspan verhalten sich alle von mir untersuchten Coniferen: Pinns Strobus und silvestris; Araucaria excelsa, Gingko biloba, Juniperus communis und rirginiana, Larix europaea, Taxodinm distichum, Taxus baccata, Thuja occidentalis und orientalis. Es kann nicht daran gezweifelt werden, dass die Ursache dieses gleichen Verhaltens der gleiche Stoff sein muss; also Coniferin bei allen diesen, und da ich keine Ausnahme fand, wahrscheinlich überhaupt bei allen Coniferen vorkömmt.

Ich habe indess ausserdem noch über 100 verschiedene Holzarten genau in derselben makroskopischen Weise geprüft, und bin zum Ergebnisse gelangt, dass, wenn jene Blanfärbung nach dem Trocknen in der Sonne in der That von Coniferin herrührt, dieses in grösserer oder geringerer Quantität bei allen untersuchten Holzarten vorkömmt. Dabei ist zu bemerken, dass

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ich bemerke hier, dass ein Anonymus vorschlug, die Vauillingewinnung mit der Holzstofffabrication zu verbinden. Die Flüssigkeit, welche bei der Behandlung des Nadelholzes mit Natronlauge unter hohem Drucke abfällt, soll nach dem Ansäuern nach einigen Tagen einen Vanillegeruch zeigen. Doch ist die Bildung des Vanillins bei dieser Operation nicht genauer nachgewiesen. (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie von Fittiea für 1875, 482, und Dnigler's polytechn. Johrnal, 216. Bd. p., 372.)

nicht nur jene Blaufärbung genau in der Nuance mit der von Pinus etc. übereinstimmt, sondern auch die Art und Weise, die Raschheit des Auftretens etc., so dass der Färbungsvorgang bei allen Hölzern den Eindruck desselben chemischen Processes machte.

Die Intensität der Färbung war hingegen sehr verschieden, wie von vorne herein zu erwarten war, da es nicht zu gewärtigen war, dass das Coniferin bei allen Arten in gleicher Menge vorhanden sei. Viele Hölzer indessen zeigten eine Färbung, welche auch in der Stärke vollkommen mit der von Pinus übereinstimmte, so dass wenigstens bei diesen an die Gegenwart von Coniferin nicht gezweifelt werden kann. Hieher gehören, z. B. Daphne Mezereum, Ailanthus glandulosa, Amorpha fruticosa, Alnus incana, Cutalpa syringaefolia, Clematis Vitalba, Cereus triangularis. Cornus sangninea, Eronymus europaeus. Gymnocladus canadensis, Hydrangeu nivea u. v. a.

Bei anderen war die himmelblaue ebenfalls ganz rein, aber blässer, z.B. bei *Ilex aquifolium*, *Ligustrum vulgare*, *Louicera Xylosteum* und *Periclymenum*, *Lycium barburum*, *Myricaria germanica*, *Syringa vulgaris*, *Symphoricarpus racemosus* etc.

Endlich gibt es unter den Hölzern noch eine dritte Gruppe, wo die rein blaue Färbung durch eine andere Reaction getrübt ist, und nur stellenweise zum Vorschein kommt. Dieses kann entweder durch das gleichzeitige Auftreten von Xylophilin bewirkt werden, oder durch eine starke Gelbfärbung des Holzes durch die Salzsäure.

Das erstere ist der Fall bei allen xylophilinreichen Hölzern, in höherem oder geringerem Grade, je nach dem gegenseitigen Verhältnisse der Xylophilin- und Coniferinmenge.

In manchen Fällen tritt die Störung durch das vorhandene Xylophilin fast gar nicht hervor, oder nur in den äusseren Holzpartien, wenn nämlich das Holz keines oder nur wenig enthält und der benutzte Zweig nicht zu dünn ist. Dies ist der Fall bei Calluna vulgaris, Aesculus Hippocastanum, Acer campestre, Castanea vesca, Corylus Avellana, Philadelphus coronarius, Platanus orientalis, Saliv purpurea und andere. Bei diesen war die Färbung fast ebenso rein, wie bei den untersuchten Coniferen.

Wo aber das Xylophilin selbst im Holze reichlich vorkommt, wie bei den Amygdaleen und Pomaceen, oder sonst jenes aus der durchschnittenen Rinde etc. leicht auf das Holz diffundiren konnte, da konnte selbstverständlich keine reine Blaufürbung erzielt werden, obwohl man aus den auftretenden Fürbungserscheinungen einen sicheren Schluss auf das Vorhandensein von Coniferin ziehen konnte.

Solche Mischfärbungen zwischen Himmelblau und Violett erhielt ich bei Centradenia grandifolia, mehreren Prunus-Arten, Cratuegus, Cydoniu, Fagus silvatica, Betula alba, Ampelopsis hederacea, Persicu vulgaris, Pyrus, Ribes, Sorbus, Rosa etc.

Hingegen wurde die reine blaue Färbung durch die gelbe Salzsäure-Färbung des Holzes in eine spangrüne bis blaugrüne verwandelt ebenfalls bei vielen Arten; so Negando fraxinifolium, Aver pseudoplatanus und platanoides, Bronssonetia papyrifera, Caragana urborescens, Celtis occidentalis, Coriaria myrtifolia, Hibiscus syriacus, Cytisus Laburnum, Deutsia scubra, Helianthemum mutabile, Fraxinus excelsior, Kerria japonica, Pelargonium zonale etc.

Bei allen diesen Hölzern, und auch den xylophilinhaltigen, zeigten sich aber immer auch Stellen, wo die Coniferinfärbung reiner oder fast rein war.

Bei manchen Hölzern, die xylophilinführend sind, kam auch noch die ins Grüne ziehende Nuance der Blaufärbung hinzu. Aber bei keinem aller überhaupt untersuchten, konnte über die Gleichartigkeit der Erscheinung bezüglich des blaureagirenden Körpers ein Zweifel sein. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, dass jener dritte Körper, welcher gewiss in allen Hölzern vorkömmt, derselbe ist, welcher die reine Blaufärbung des Coniferenholzes unter den gleichen Umständen und in genau derselben Weise bewirkt, nämlich Coniferin. Denn alle angeführten Thatsachen beweisen, dass alle Hölzer in directem Sonnenlichte mit Phenol-Salzsäure eine Reaction zeigen, welche mehr oder weniger genau mit der übereinstimmt, welche Fichtenholz unter denselben Umständen zeigt. Überall tritt dieselbe Reaction unter denselben Bedingungen in derselben Zeit auf, und wo die Färbung nicht ganz übereinstimmt mit der des Fichtenholzes, ist die Ursache davon in dem gleichzeitigen Eintreten anderer Reactionen erkennbar. Dieses Alles deutet auf eine und dieselbe Ursache hin, einen Stoff nämlich, der allen diesen Hölzern gemeinsam ist. Wenn es nun für die Coniferen keinem Zweifel unterworfen ist, dass dieser Stoff das Coniferin ist, so ist das Vorkommen desselben für die übrigen Hölzer zum Mindesten höchst wahrscheinlich.

III. Dass die himmelblaue Färbung im trockenen Zustande nicht von Lignin oder überhaupt einem unlöslichen Körper herrührt, darüber kann nach dem sub I. Mitgetheilten kein Zweifel sein. Denn wenn es auch nothwendig ist, den Schnitt viele Stunden lang mit mehrmals gewechseltem Wasser zu kochen, so beweist dieses nicht etwa, dass wir es hier mit einem in Wasser sehr sehwer löslichen Körper zu thun haben, da der betreffende Körper in der Membran auftritt, und daher auf keinem Falle leicht ans denselben entfernt zu werden braucht, selbst dann, wenn er, wie dieses beim Coniferin thatsächlich der Fall ist, in heissem Wasser leicht löslich ist. Die Möglichkeit, dass ein so leicht löslicher Körper, wie das Coniferin in der That einem so langen Kochen widerstehen könne, kann aber nicht weggeläugnet werden, nachdem wir im Xylophilin einen Körper von ähnlichen Eigenschaften kennen gelernt haben. Ein mit Xylophilin getränkter Schnitt konnte 20 Minuten lang in Wasser gekocht werden, ohne grossen Verlust an jenem. Es ist aber klar, dass ein blosses Tränken des Schnittes mit einer Lösung den Stoff nicht entfernt so fest einverleiben kann, als dieses möglich wird, wenn derselbe durch den Lebensprocess selbst an Ort und Stelle entsteht, wie dieses für das Coniferin wahrscheinlich ist.

Zudem haben wir es im Coniferin mit einem Stoffe zu thun, der selbst noch in spurenhafter Menge mit Phenol-Salzsäure ganz intensive Färbungen gibt, dieses zeigt das Fichtenholz, welches ihn bestimmt enthält. Wenn nun sehon Spuren, wie in diesem sicheren Falle, so intensive Färbungen geben, so ist es klar, dass es überhaupt schwierig sein muss, Coniferin aus einer Membran durch blosses Auslaugen so weit zu entfernen, dass nicht einmal Spuren von Färbungen entstehen. Wenn man diese Thatsachen und Möglichkeiten im Auge behält, so wird es verständlich, wieso es kommt, dass selbst gewöhnliches holzstoffhaltiges Papier mit Phenol-Salzsäure unter günstigen Umständen ganz auffällige Blaufärbungen gibt. Jedes gewöhnliche weisse Papier enthält

verholzte und nichtverholzte Membranfetzen. Von der Gegenwart beider kann man sich leicht sowohl durch Xylophilin-Salzsäure, als auch durch Anilinsalze überzeugen. Man erhält damit intensive Violett-, respective Gelbfärbung, und die mikroskopische Untersuchung lehrt, dass sich diese starken und sehönen Färbungen nicht auf alle Faserelemente des Papiers erstrecken, sondern auf nur einen geringen Theil desselben, nämlich den verholzten. Die Stärke der Färbungen des Papiers richtet sich daher ganz nach dem Gehalte an verholzten Membranen. Gewisse Papiere, in erster Linie schwedisches Filtrirpapier, welches fast aus reiner Cellulose besteht, färben sich mit beiden Reagentien nicht oder nur spurenhaft.

Ich habe nun mit sieben verschiedenen Papiersorten einen Versuch gemacht, welcher aufs Deutlichste zeigte, dass der Grad der Blaufärbung dieser Papiere mit Phenol-Salzsäure ganz und gar von der Quantität Holzstoff abhängt, welche darin enthalten ist, also mit der Stärke jener gelben und violetten Färbungen zuund abnimmt. Dieses ist der deutlichste Beweis dafür, dass jene Blaufärbung durch Phenol-Salzsäure im Papiere in der That von den verholzten Membranen ausgeht und daher durch dieselbe Ursache bedingt wird, durch welche jedes Holz für sich die Erscheinung zeigt. Mit den verholzten Membranstücken gelangt in das Papier auch das Coniferin, welches darin enthalten ist. Durch diesen Versuch ist aber auch zu gleicher Zeit der Einwand erledigt, dass die Blaufärbung des Papieres möglicherweise mit jener des Holzes gar nichts zu thun hat, und lediglich von einem und demselben bei der Bereitung zugeführten Stoffe herrühren kann. Da abgesehen von der Verschiedenheit der Rohstoffe die Bereitungsweise der Papiere ziemlich conform ist, und ferner der Versuch lehrte, dass ganz verschiedene Papiersorten conforme Resultate gaben, die nur von der Holzstoffmenge abhingen, die sie führten, so entfällt jener Einwand.

Auch ist zu bemerken, dass reine Salzsäure jene Blaufärbung des Papieres nicht bewirkt. Sie bringt nur eine Gelbfärbung hervor, deren Stärke wieder nur von der Holzstoffmenge abhängt. Auch lehrte die mikroskopische Untersuchung, dass nur verholzte Membrantheilehen durch Phenol-Salzsäure grün, respective blau gefärbt wurden. Die Thatsache, dass selbst die im fertigen

Papiere befindlichen Membranfetzen coniferiuhaltig sein sollen, trotzdem dieselben mannigfache Waschoperation durchgemacht haben, hat einen hohen Grad von Unwahrscheinlichkeit an sich. Indessen genügt es, zwei andere im Auge zu behalten, um diese Möglichkeit zu begreifen. Zunächst die schon erwähnte Empfindlichkeit des Reagens, für welche ich weiter unten ausführliche Beweise liefern werde, die zeigen, dass dieselbe noch viel grösser ist, als sie von Tiemann und Haarmann geschätzt wurde, und dann auf ähnliche Erfahrungen mit anderen Körpern. Es können hieher allerdings nicht jene Erscheinungen gezogen werden, auf welche die Echtfärberei beruht, da es sich hier meist um unlösliche Niederschläge handelt, welche in der Substanz der Faser hervorgebracht werden, hingegen ist auf die Wirkung der Holzkohle hinzuweisen, welche fast alle Farbstoffe ohne Mitwirkung eines dritten Stoffes zu fixiren im Stande ist, so zwar, dass man ihr dieselben durch Lösungsmittel nur zum geringsten Theile entziehen kann. Bei der Holzkohle handelt es sich zwar um Flächenanziehung, allein es ist die Frage, ob sich die verholzte Faser nicht in mehr als einer Beziehung wie solche verhält. Denn offenbar können die Stoffe in wässeriger Lösung zwischen den Micellen eindringen, gerade so, als wenn es sich um wirkliche, ursprünglich mit Luft erfüllte Zwischenräume handelte, und dann von den Micellen durch Flächenextraction festgehalten werden. Unter den pflanzliehen Membranen haben gerade die verholzten die stärkste Anziehung zu gelösten Stoffen aller Art, und es ist meist nicht leicht, ihnen diese wieder gänzlich zu entziehen. 1 Beim Coniferin handelt es sich aber überhaupt nur um geringe Quantitäten. Einen speciellen Fall sehr starker Anziehung habe ich im Xylophilin kennen gelehrt; aber auch Eiweissstoffe, Hämatoxylin, Cinchonin etc. werden von verholzten Membranen aufgenommen, und das constante Vorkommen fremder Körper in der verholzten Membran wird, wie Wiesner 2 zuerst gezeigt hat, durch das übermangansaure Kali bewiesen. Derselbe fand, dass

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Siehe Wigand, "Über das Verhalten der Zellmembranen zu den Pigm." B. Ztg. 1862, p. 129 f.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Zerstörung der Hölzer und der Atmosphäre. Sitz. Ber. d. Wiener Akad. 49. Bd., I, 1864, p. 61.

sich gewöhnliche Holzzellen mit genanntem Reagens fast sofort gelb färben, während reine Cellulose - Membranen zunächst die Farbe des Reagens annehmen, und sich erst nach einiger Zeit gelb verfärben. Wiesner zeigte weiter, dass reine Cellulosewände mit Zucker, Eiweiss etc. infiltrirt mit genanntem Reagens ebenfalls sofort Gelbfärbung zeigen.

Aus allem Diesem geht hervor, dass namentlich die verholzten Zellmembranen ein eigenthümliches Anziehungsvermögen zu gewissen in Lösung befindlichen Körpern besitzen, das allerdings im Stande ist, ein so eigenthümliches Verhalten, wie es hier vom Coniferin gefordert wird, als möglich erscheinen zu lassen.

IV. Ich will nun im Folgenden Einiges über die Empfindlichkeit der Phenol-Salzsäure-Reaction sagen. Zunächst aber bemerke ich, dass ich durch die Güte der Herren Professoren A. de Bary und R. Fittig einige Proben von Coniferin erhielt, und zwar ganz reines, von Tiemann und Haarmann bereitet, und weniger reines von Schuchardt (Görlitz).

Ich benutzte zu den nun zu schildernden Versuchen etwa 2 grosse Stücke von zwei Sorten Filtrirpapier. Die eine Sorte (A) färbte sich mit Anilin-Salzsäure sofort intensiv goldgelb, welche Färbung beim Eintrocknen noch dunkler wurde. Die andere (B) blieb auf dieselbe Weise behandelt, zunächst vollkommen farblos, nach dem Trocknen aber zeigte sie eine schwache, oft kaum bemerkbare gelbliche Färbung. Die erstere Sorte zeigte unter dem Mikroskope zahlreiche Bruchstücke von Holz-Elementen, an welcher die Sorte B sehr arm war. Wurde ein Stück der Sorte A mit Phenol-Salzsäure befeuchtet und der Sonne ausgesetzt, so zeigte sie Coniferin-Reaktion; während B keine Spur einer solchen aufwies. Wurden Stücke von A durch 3-4 Stunden mit mehrmals gewechselten Wasser ausgekocht, so zeigten sie gewöhnlich keine Coniferin-Reaction mehr, obwohl sie sich mit Anilin-Salzsäure ebenso wie früher goldgelb färbten, zum Beweis, dass durch die Kochoperation, nicht etwa die meist kürzeren verholzten Elemente entfernt worden sind, obwohl die Papierstücke bereits zu zerfallen begannen.

Ich stellte nun Versuche in der Weise an, dass ich Papierstückehen von etwa 2 Oberfläche mit zwei Tropfen von Coniferinlösungen befenchtete und dann trocknete. Die Lösung I

war eine gesättigte, kalte, wässerige Lösung von Coniferin, welche nach den übereinstimmenden Angaben von Kubel, Tiemann und Haarmann  $0.51^{0}/_{0}$  enthält; ein Theil dieser Lösung wurde auf  $^{1}/_{5}$  Concentration verdünnt und enthielt daher nur  $^{1}/_{10}^{0}/_{0}$  Coniferin (II. Lösung) und durch weiteres Verdünnen wurden noch Lösungen von  $^{1}/_{20}$  und  $^{1}/_{30}^{0}/_{0}$  Coniferingehalt dargestellt (Lösungen III und IV).

Die so mit Lösungen von 4 verschiedenen Concentrationen befeuchteten Papierstückehen jeder Sorte wurden bei 100° getrocknet, dann mit je einem Tröpfehen Phenol-Salzsäure-Lösung befeuchtet und directem starkem Sonnenlichte ausgesetzt, was alles auch mit anderen Stücken derselben Sorten geschah, die aber nicht mit Coniferinlösungen getränkt worden waren. Hiebei ist zu bemerken, dass die mit den Lösungen getränkten Stücke der Sorte A vorher in angegebener Weise ausgekocht waren.

Nachdem dieselben in wenigen Minuten in der Sonne getrocknet waren, zeigt sich vor allem, dass jene der Sorte B, welchen kein Coniferin zugeführt wurde, keine Spur einer Coniferinreaction aufwiesen. Ganz ebenso verhielten sich die ausgekochten Stücke der Sorte A, die nicht mit Coniferin getränkt worden waren, nur einzelne von ihnen zeigten Spuren von Färbung.

Alle übrigen Stückchen, also auch jene der Sorte A, die nicht ausgekocht worden waren und auch künstlich kein Coniferin erhielten, zeigten wenigstens Spuren von Coniferinreaction, welche Spuren durch directen Vergleich, mit den bei gleicher Behandlung keine Reaction zeigenden festgestellt wurden. Es war die Blaufärbung um so stärker, je concentrirter die angewendete Coniferinlösung war. Zugleich war sie aber bei den holzstoffhaltigen, ausgekochten Stückehen (A) immer stärker, als bei den holzstofffreien (B), worans zu schliessen ist, dass der Holzstoff die Reaction verstärkt, sich also ähnlich, wie gegenüber der Xylophilinreaction verhält. Beim Coniferin ist diese Verstärkung nicht so auffällig, aber immerhin deutlich. Auch war zu bemerken, dass beim holzstoffhaltigen Papier die Färbung immer früher auftrat, als bei den anderen, und auch weniger rein war. In Folge der Verstärkung der Färbung bei Gegenwart von Holzstoff zeigten sich auch die an diesem reichen Papiere empfindlicher, als die der Sorte B. Jene zeigten noch bei Application

der ½30% haltigen Coniferinlösung eine erkennbare Blaufärbung, was bei den Holzstofflosen nur mehr bei Anwendung der ½00procentigen Lösung geschah.

Dabei zeigte sich die anziehende Wirkung des Holzstoffes bei A noch darin, dass daselbst die Färbung mehr weniger gleichmässig über die ganze Fläche verbreitet war, während sie bei B nur an den Rändern deutlich wurde, während die Mitte derselben gar nicht gefärbt war.

Die Papiere der Sorte B zeigten ferner eine reine himmelblaue Färbung, die verschieden ist von der, welche man nach der Methode von Tiemann und Haarmann erhält, aber jener ganz ähnlich ist, welche die Hölzer geben. Die Ursache des Unterschiedes liegt aber nur darin, dass die Färbung bei Anwendung der Papiere und bei Hölzern von sehr fein vertheilten blauen Körnchen herrührt, während man nach genannter Autoren Methode eine zusammenhängende email- oder glasartige, durchsichtige Masse erhält, die dunkler blau sein muss.

Bei Anwendung der <sup>1</sup>/<sub>30</sub>procentigen Lösung auf das holzstofffreie Papier war auch der Rand nicht mehr blau, aber die ganze Fläche zeigte einen weisslich-blauen Stich, der beim directen Vergleiche mit nicht der Reaction unterworfenen Stücken sofort auffiel.

Die nicht ausgekochten Stücke von A zeigten eine Coniferinreaction, die in der Stärke und Art der Färbung genau mit der übereinstimmte, welche die ausgekochten Stücke derselben Sorte mit der ½00/0igen Coniferinlösung gaben. Aus den angegebenen Procentzahlen liessen sich auch Werthe bezüglich der Quantitäten des im Papiere A enthaltenen Coniferins ableiten, welche, wenn auch vielleicht um das Mehrfache vom Richtigen abweichen, wenigstens eine beiläufige Vorstellung von der Grösse des Coniferingehaltes geben können, welcher dem genannten Papiere zukommt.

Jedes Papierstückehen von 2 — <sup>cm</sup> Oberfläche wurde mit je 2 Tropfen der Lösungen befeuchtet; 20 dieser wogen etwa ein Gramm, und daher eines 50 Milligr. Es kamen daher auf 1 — <sup>cm</sup> Papier 50 Milligr. Lösung von ½ 0/0, ½ 0/0, ½ 0/0 und ½ 0/0 Coniferingehalt, was einem Gehalte von 1, ½ ½ 1/10 und ½ Milligr. Coniferin pro — <sup>cm</sup> entspricht. Da das geprüfte Papier (A) eine

Färbung zeigte, welche der  $^{1}/_{20}{}^{0}/_{0}$ igen Lösung entsprach, so käme auf jeden  $\Box$  etwa  $^{1}/_{10}$  Milligr. Coniferin, das aber nur in den verholzten Membranen des Papiers seinen Sitz hat. Doch ist auf diese Zahl, die mir viel zu gross seheint, der schwankenden Basis wegen kein Werth zu legen.

Jedenfalls geht aus den angeführten Thatsachen hervor, dass die Phenol-Salzsäure-Reaetion in der angewendeten Weise ausserordentlich empfindlich ist; denn die geringen Quantitäten von  $\frac{1}{5}$ ,  $\frac{1}{10}$  und  $\frac{1}{15}$  Milligr. Coniferin vertheilen sich immer auf eine mindestens  $\frac{1}{4}$  grosse Fläche, welche sie blau zu färben im Stande sind. An jeder einzelnen Stelle, wo die Färbung noch deutlich ist, kann es sich nur um Hundertel und Tausendtel von Milligrammen handeln.

Ich habe in dem Vorhergehenden eine Reihe von Thatsachen zusammengestellt, die mit grosser Bestimmtheit darauf hinweisen, dass das Coniferin, wenn auch vielleicht nur in sehr geringen Mengen, eine viel grössere Verbreitung hat, als man bisher angenommen hat.

Wenn man annimmt, dass in der That alle untersuchten Hölzer Coniferin enthalten, was ich zum Mindesten höchst wahrscheinlich gemacht habe, und damit die Thatsache in Verbindung bringt, dass unter dem Mikroskope alle verholzten Membranen mit Phenol-Salzsäure im Sonnenlichte eine mehr weniger intensive blau- oder spangrüne Färbung zeigen, genau so wie jene Hölzer unter gleichen Umständen, so liegt es nahe anzunehmen, dass das Coniferin überhaupt allen verholzten Membranen eingelagert sei und daher ein constanter Begleiter des Holzstoffes sei.

Da es sich immer nur um geringe Quantitäten handeln kann, welche aber, wie leicht einzusehen ist, wenn sie nur constant auftreten, ebenso gut von physiologischer Bedeutung sind, wie grössere Quantitäten, so kann ein ganz sicherer Beweis kaum geliefert werden. Dies würde erst dann der Fall sein, wenn es gelänge, Coniferin aus sehr verschiedenartigen verholzten Membranen in wägbaren Quantitäten darzustellen. So lange indess nicht der entgegengesetzte Beweis geliefert ist, muss, voraus-

gesetzt, dass die untersuchten Hölzer wirklich Coniferin enthalten, der Schluss bezüglich einer Beziehung dieses Stoffes zum Holzstoff überhaupt nothwendigerweise gemacht werden. Denn es ist in keiner Weise möglich, dass nur der im Holze befindliche Holzstoff von Coniferin begleitet sei, und der ausserhalb der Gefässbündel entstehende nicht, da schon das constante Auftreten in den verholzten Membranen des Holzkörpers vollkommen genügen würde, um mit unzweifelhafter Gewissheit darzuthun, dass eine bestimmte (jedenfalls chemische), bei der Entstehung des Lignins wirkende Ursache dasselbe bedingt. Wenn daher nur das constante Vorkommen im Holzkörper unzweifelhaft wäre, was sich vielleicht makrochemisch entscheiden liesse, so wäre das Auftreten von Coniferin als Nebenproduct bei der Entstehung des Lignins zweifellos, und daher ebenso das allgemeine Vorkommen in allen verholzten Membranen.

Und damit wäre, vorausgesetzt, dass das Lignin aus Cellulose entsteht, ein Schritt zur ehemischen Erkenntniss des ersteren gethan, da bekanntlich die Constitution des Coniferins ziemlich vollständig klar gelegt ist. Nur dieser wichtige Gesichtspunkt veranlasste mich zu der gegebenen Mittheilung, wohl wissend, nirgend unaufechtbare Beweise geliefert, aber immerhin einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit erlangt zu haben.

## Nachträgliche Bemerkung.

Bezüglich der chemischen Natur des Xylophilins sei bemerkt, dass ich sehon in Strassburg, aufmerksam gemacht durch das Verhalten von Phenol und Salzsäure gegen die verholzte Zellmembran, mein Augenmerk auf die zwei- und dreiwertigen Phenole (Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Phloroglucin- und Pyrogallussäure) gelenkt hatte, und vornehmlich auf das Phloroglucin, dessen reichliches Vorkommen bei Amygdaleen mir durch Rochleder's Arbeiten über Prunus acida bekannt war. Ich erkannte in der That, dass Resorcin, Brenzkatechin und Pyrogallussäure, mit Salzsäure und verholzten Zellmembranen Färbungen dieser ergeben, die aber zu wenig ausgesprochen und rein waren, um als branchbare Holzstoffreagentien benützt werden zu können. Phloroglucin und Hydrochinon standen mir leider nicht zur Verfügung. Professor Wiesner fand nun in der That, dass das Xylophilin ein Gemenge von Phloroglucin und Brenzkatechin ist. Es kann daher Xylophilin-Extract vortheilhaft durch Phloroglucin ersetzt werden.